RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 23 aprile 1922.

Presidenza del Socio anziano R. Lanciani.

MEMORIE E NOTE DI SOCI

Meccanica. — *Sopra i moti ellittici perturbati.* Nota del Socio E. Almansi.

1. Un punto materiale P, di massa m, si muova sollecitato dall'attrazione newtoniana dovuta ad una massa M, e da una forza perturbatrice.

Le formule a cui pervengo in questa Nota esprimono, in modo assai semplice, come variano da istante a istante, per effetto della forza perturbatrice, la forma dell'orbita istantanea, che suppongo ellittica, e la sua posizione rispetto ad una terna di assi ortogonali, d'orientazione fissa, colla origine in M.

Diciamo π, in un istante qualunque, il piano dell'orbita, ossia il piano che contiene il raggio vettore MP, ed è tangente alla traiettoria di P. Il passaggio del piano π dalla posizione che esso occupa al tempo t, a quella che occupa al tempo $t+dt$, si può immaginare che avvenga mediante una rotazione intorno alla retta MP. Denoti $d\sigma$ l'angolo di cui ruota π nel tempo dt.

Sia poi g una retta passante per M, situata sul piano π, *e fissa rispetto a questo piano*; ψ l'angolo, misurato nel verso in cui avviene il movimento di P, che l'asse maggiore della ellissi, orbita istantanea di P al tempo t, forma con g; p il parametro, e l'eccentricità della ellissi.

Le quattro quantità $\frac{d\sigma}{dt}$, $\frac{d\psi}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, $\frac{de}{dt}$ si esprimono molto semplicemente facendo intervenire una forza che chiamo *forza perturbatrice ridotta* (e indico con f. p. r.): forza definita nel modo seguente.

Consideriamo una terna $M(r, r', r'')$ di rette ortogonali, congruente colla terna $M(x, y, z)$ degli assi coordinati. La retta r abbia la direzione e il verso MP. La retta r' sia normale alla r, sul piano dell'orbita, e formi un angolo acuto (o nullo) colla velocità di P. La retta r'' sarà normale al piano dell'orbita. Denotino S, T, W le proiezioni della forza perturbatrice (unitaria) sulle tre rette r, r', r''. La f. p. r. abbia sulla stessa retta le proiezioni

$$S_1 = S - T \operatorname{tag} \zeta \quad , \quad T_1 = 2\,T \quad , \quad W_1 = W ,$$

ζ essendo l'angolo che la velocità di P forma colla retta r'.

Siano poi: U_1 e V_1 le proiezioni della f. p. r. sull'asse maggiore e sull'asse minore dell'orbita istantanea; r la lunghezza del segmento MP; μ il prodotto della costante dell'attrazione per $M + m$ (supposta mobile anche la massa M). Si trova

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{d\sigma}{dt} = \dfrac{1}{\sqrt{\mu p}}\, r\, W_1 \ , \ e\,\dfrac{d\psi}{dt} = -\sqrt{\dfrac{p}{\mu}}\, U_1 \ , \\ \dfrac{dp}{dt} = \sqrt{\dfrac{p}{\mu}}\, r\, T_1 \ , \quad \dfrac{de}{dt} = \sqrt{\dfrac{p}{\mu}}\, V_1 . \end{cases}$$

Insieme alle precedenti, è da considerare la formula

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\sqrt{\mu p}}{r^2}$$

in cui $d\theta$ denota l'angolo descritto dal raggio vettore MP, sul piano π, nel tempo dt.

Dedurrò le formule (1) direttamente dalle equazioni del movimento di m. Esse potrebbero dedursi da note formule di Gauss [1].

2. Diciamo x, y, z le coordinate del punto P; α, β, γ i coseni direttori della retta r. I coseni direttori della r' saranno:

$$(2) \qquad \alpha' = \frac{d\alpha}{d\theta} \ , \ \beta' = \frac{d\beta}{d\theta} \ , \ \gamma' = \frac{d\gamma}{d\theta} \ [2].$$

Dalle formule $x = r\alpha$, $\dfrac{dx}{dt} = \dfrac{dr}{dt}\alpha + r\dfrac{d\alpha}{dt} = \dfrac{dr}{dt}\alpha + r\dfrac{d\theta}{dt}\alpha'$, ecc., si ricava

$$y\frac{dz}{dt} - z\frac{dy}{dt} = r^2\frac{d\theta}{dt}(\beta\gamma' - \gamma\beta') ;$$

[1] V. Tisserand, *Mécanique céleste*, vol. I, cap. XXVII.

[2] Si può riconoscere osservando che, abbassata da P la perpendicolare PQ sul raggio vettore MP′ inf. vicino ad MP, il segmento PQ, che al limite giace sulla retta r', avrà (a meno d'inf. d'ord. sup.) la grandezza $r\,d\theta$, e le proiezioni, differenze fra le proiezioni dei segmenti PP′ e QP′, $dx - dr\alpha = rd\alpha$, ecc.; onde i coseni della r' saranno $\dfrac{rd\alpha}{rd\theta} = \dfrac{d\alpha}{d\theta}$, ecc.

quindi, ponendo

$$q = r^2 \frac{d\theta}{dt},$$

e indicando con $\alpha'', \beta'', \gamma''$ i coseni direttori dalla r'':

$$y \frac{dz}{dt} - z \frac{dy}{dt} = q\alpha'', \text{ ecc.}$$

D'altra parte, dalle equazioni del movimento del punto m rispetto alla terna $M(x, y, z)$, che scriveremo $\frac{d^2x}{dt^2} = X$, ecc., si ricava

$$\frac{d}{dt}\left(y \frac{dz}{dt} - z \frac{dy}{dt}\right) = yZ - zY = r(\beta Z - \gamma Y).$$

Sarà per conseguenza

$$\frac{dq}{dt}\alpha'' + q\frac{d\alpha''}{dt} = r(\beta Z - \gamma Y). \tag{3}$$

Moltiplicando questa equazione, e le due analoghe, per $\alpha'', \beta'', \gamma''$, e sommando, si ottiene

$$\frac{dq}{dt} = r\,T_0,$$

ove $T_0 = \alpha''(\beta Z - \gamma Y) + \cdots = (\beta''\gamma - \gamma''\beta)\,X + \cdots = \alpha' X + \beta' Y + \gamma' Z$. Dunque T_0 è la proiezione della forza (X, Y, Z), che indicheremo con F, sopra la direzione r'.

L'equazione (3), sostituendo $r\,T_0$ a $\frac{dq}{dt}$, potremo scriverla

$$\frac{d\alpha''}{dt} = \frac{r}{q}(\beta Z - \gamma Y - \alpha'' T_0).$$

Ma se W_0 è la proiezione della forza F sulla direzione r'', si ha

$$\beta Z - \gamma Y - \alpha'' T_0 = -\alpha' W_0, \text{ ecc.},$$

(come si riconosce moltiplicando successivamente queste ultime equazioni per i coseni di r, r', r'', e sommando). D'altronde la forza F ha sulle direzioni r' ed r'', normali al raggio vettore, le stesse proiezioni T e W della forza perturbatrice. Pertanto avremo:

$$\frac{dq}{dt} = r\,T; \tag{4}$$

$$\frac{d\alpha''}{dt} = -\frac{r}{q} W\alpha', \quad \frac{d\beta''}{dt} = -\frac{r}{q} W\beta', \quad \frac{d\gamma''}{dt} = -\frac{r}{q} W\gamma'. \tag{5}$$

3. Indichiamo con E l'ellissi orbita istantanea del punto m al tempo t, ossia l'orbita che m descriverebbe negl'istanti successivi a t, se nello

istante t si annullasse la forza perturbatrice; P_1 la posizione che in tale caso occuperebbe il punto m in un istante qualunque; c il valore che avrebbe la costante delle aree.

Al tempo t i due punti P e P_1 hanno la stessa posizione e la stessa velocità; quindi anche la quantità $r^2 \frac{d\theta}{dt}$ avrà lo stesso valore per ambedue i punti, sarà cioè $q = c$. Ma $c = \sqrt{\mu p}$; dunque $q = \sqrt{\mu p}$, da cui $p = \frac{q^2}{\mu}$. Considerando p, in ogni istante, come il parametro della ellissi relativa a quell'istante, questa formula varrà per tutti i valori di t. Derivandola rispetto a t, e tenendo conto della (4), si ha $\frac{dp}{dt} = \frac{2q}{\mu} r\mathrm{T}$. Ma $2\mathrm{T} = \mathrm{T}_1$ (n. 1), $q = \sqrt{\mu p}$: donde la terza delle (1).

La prima delle (1) si ottiene dalle (5). Se infatti ω è la velocità angolare con cui il piano π, al tempo t, ruota intorno ad r, si avrà per le formule del Poisson, $\frac{d\alpha''}{dt} = -\omega\alpha'$, ecc.; quindi, per le (5), ω, ossia $\frac{d\sigma}{dt}$, sarà uguale ad $\frac{r}{q}\mathrm{W} = \frac{1}{\sqrt{\mu p}} r\mathrm{W}_1$.

4. Abbiamo indicato con $d\theta$ l'angolo descritto dal raggio vettore MP (sul piano π) nel tempo dt. Con θ potremo denotare l'angolo che il raggio vettore, al tempo t, forma colla retta g fissa sul piano π (n. 1).

Diciamo θ_1 l'angolo che il raggio vettore MP_1 forma colla retta g_1 sulla quale è disteso l'asse maggiore della ellissi E; ϱ_1 l'inversa del segmento MP_1. L'equazione della ellissi sarà

$$e \cos \theta_1 = p\varrho_1 - 1 .$$

In ogni punto di E sarà anche verificata l'equazione

$$e \operatorname{sen} \theta_1 = -p \frac{d\varrho_1}{d\theta_1} ,$$

ottenuta derivando la precedente rispetto a θ_1. In particolare le due equazioni varranno nel punto $\mathrm{P}_1 \equiv \mathrm{P}$ che il mobile occupa al tempo t. Ma quivi $\varrho_1 = \varrho = \frac{1}{r}$, $\frac{d\varrho_1}{d\theta_1} = \frac{d\varrho}{d\theta}$; e inoltre $\theta_1 = \theta - \psi$ (ψ essendo l'angolo che g_1 forma con g: n. 1). Sarà dunque al tempo t:

$$(6) \qquad \begin{cases} e \cos(\theta - \psi) = p\varrho - 1 , \\ e \operatorname{sen}(\theta - \psi) = -p \frac{d\varrho}{d\theta} . \end{cases}$$

Se poi consideriamo p, e, ψ come variabili, in quanto varia con t la ellissi E, queste due equazioni sussisteranno in ogni istante.

Deriviamo le due equazioni rispetto a t, ed eseguita la derivazione, torniamo a scrivere θ_1 in luogo di $\theta - \psi$, denotando così con θ_1 l'angolo che in un istante qualunque il raggio vettore MP forma colla retta g_1 sulla quale è disteso l'asse maggiore della ellissi relativa a quell'istante. Avremo

$$\frac{de}{dt}\cos\theta_1 - e\,\mathrm{sen}\,\theta_1\left(\frac{d\theta}{dt} - \frac{d\psi}{dt}\right) = \frac{dp}{dt}\varrho + p\frac{d\varrho}{dt},$$

$$\frac{de}{dt}\,\mathrm{sen}\,\theta_1 + e\cos\theta_1\left(\frac{d\theta}{dt} - \frac{d\psi}{dt}\right) = -\frac{dp}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta} - p\frac{d}{dt}\left(\frac{d\varrho}{d\theta}\right).$$

Portiamo i termini che contengono $\frac{d\theta}{dt}$ nei secondi membri; nei quali poi, in luogo di $\frac{d\varrho}{dt}$ e $\frac{d}{dt}\left(\frac{d\varrho}{d\theta}\right)$, scriveremo $\frac{d\varrho}{d\theta}\frac{d\theta}{dt}$ e $\frac{d^2\varrho}{d\theta^2}\frac{d\theta}{dt}$. E denotiamo con A′ ed A ciò che rimane nei primi membri, ossia poniamo

$$(7)\qquad A' = \frac{de}{dt}\cos\theta_1 + e\frac{d\psi}{dt}\,\mathrm{sen}\,\theta_1\ ,\qquad A = \frac{de}{dt}\,\mathrm{sen}\,\theta_1 - e\frac{d\psi}{dt}\cos\theta_1 .$$

Si otterrà

$$A' = \frac{dp}{dt}\varrho + \left(e\,\mathrm{sen}\,\theta_1 + p\frac{d\varrho}{d\theta}\right)\frac{d\theta}{dt}.$$

$$A = -\frac{dp}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta} - \left(e\cos\theta_1 + p\frac{d^2\varrho}{d\theta^2}\right)\frac{d\theta}{dt};$$

e sostituendo nei secondi membri, ad $e\,\mathrm{sen}\,\theta_1$ ed $e\cos\theta_1$, i valori $-p\frac{d\varrho}{d\theta}$ e $p\varrho - 1$ forniti dalle (6) in cui si ponga $\theta - \psi = \theta_1$

$$(8)\qquad A' = \frac{dp}{dt}\varrho\ ,\qquad A = -\frac{dp}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta} - \left\{p\left(\frac{d^2\varrho}{d\theta^2} + \varrho\right) - 1\right\}\frac{d\theta}{dt}.$$

Per le formule (7), $-e\frac{d\psi}{dt}$ e $\frac{de}{dt}$ saranno le proiezioni, sull'asse maggiore e sull'asse minore della ellissi, del vettore di cui le quantità A ed A′, date dalle (8), sono le proiezioni sulle direzioni r ed r'.

Trasformiamo queste ultime equazioni.

5. Diciamo perciò w_r la proiezione della accelerazione di m sul raggio vettore. Si ha

$$w_r = -q^2\varrho^2\left(\frac{d^2\varrho}{d\theta^2} + \varrho\right) - \frac{dq}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta}\qquad\left(q = r^2\frac{d\theta}{dt}\ ,\ \varrho = \frac{1}{r}\right)\ (1).$$

(1) Si ottiene questa espressione di w_r dalla formula $w_r = \frac{d^2r}{dt^2} - r\left\{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 + \right.$ $\left. + \left(\frac{d\beta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^2\right\}$, osservando che, per le (2), $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2 + \cdots = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2$, e tenendo poi conto delle formule $\frac{d\theta}{dt} = \frac{q}{r^2}$, $\frac{1}{r} = \varrho$.

Ma l'accelerazione di m è il vettore F (n. 2); quindi $w_r = -\mu\varrho^2 + S$ (essendo S la proiezione sul raggio vettore della forza pert.). Avremo dunque

$$-q^2\varrho^2\left(\frac{d^2\varrho}{d\theta^2}+\varrho\right)-\frac{dq}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta} = -\mu\varrho^2 + S,$$

donde, posto $q^2 = \mu p$ (n. 3),

$$p\left(\frac{d^2\varrho}{d\theta^2}+\varrho\right)-1 = -\frac{1}{\mu\varrho^2}\left(S+\frac{dq}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta}\right);$$

quindi, sostituendo nella seconda delle (8), e notando che $\frac{1}{\varrho^2}\frac{d\theta}{dt} = q$,

$$A = -\frac{dp}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta}+\frac{q}{\mu}\left(S+\frac{dq}{dt}\frac{d\varrho}{d\theta}\right).$$

Nella prima delle (8), e in quest'ultima, a $\frac{dp}{dt}$ e $\frac{dq}{dt}$ sostituiamo i valori $\frac{2q}{\mu}rT$, ed rT (n. 3 e 2). Avremo

$$A' = \frac{q}{\mu}2T \quad , \quad A = \frac{q}{\mu}\left(S - rT\frac{d\varrho}{d\theta}\right).$$

Ora $r\frac{d\varrho}{d\theta} = -\frac{dr}{rd\theta} = \operatorname{tag}\zeta$, ($\zeta$ essendo l'angolo che la tangente alla traiettoria di P forma colla direzione r'); $S - T\operatorname{tag}\zeta$ e $2T$ sono le proiezioni della f. p. r. sulle direzioni r ed r'. Avendo presente l'osservazione fatta nel n. 4, in fine, ed osservando che, per la formula $q = \sqrt{\mu p}$, $\frac{q}{\mu}$ è uguale a $\sqrt{\frac{p}{\mu}}$, si ottengono le seconda e la quarta delle formule (1).

Chimica. — *Sopra i diazocomposti.* Nota del Socio Angelo Angeli.

Recentemente i proff. A. Hantzsch e G. Reddelien hanno pubblicato un libro sopra i diazocomposti (1) che rappresenta una seconda edizione della monografia che porta lo stesso titolo e che comparve nell'anno 1902 nella pregevole Raccolta del prof. Ahrens (2).

Siccome gli autori asseriscono che le ulteriori e numerose ricerche sperimentali hanno confermato le vedute del prof. Hantzsch sopra la isomeria e stereoisomeria che presentano i composti diazoici aromatici, che i recenti studî hanno portato nuova luce anche nel campo dei diazocomposti alifatici e che la letteratura relativa venne presa in considerazione fino al mese di aprile 1921, nelle righe che seguono io mi permetto di fare osservare che non è esatto che la letteratura comprenda i lavori comparsi fino all'aprile 1921 e che d'altra parte nel mentre il prof. Hantzsch si dà tanta premura di porre in rilievo il notevole contributo da lui stesso portato all'importante argomento, egli sovente trascura, ovvero cita in modo incompleto, quanto altri hanno fatto ovvero pensato in proposito. In ogni pagina egli si sforza di confutare le supposizioni ed i fatti che non sono in accordo con la sua ipotesi, e nel fare ciò dà spesso prova di una abilità di ragionamento che non è sempre accompagnata dal rigore delle argomentazioni.

1. A pag. 7 del citato libro gli autori asseriscono che fu il prof. Hantzsch a porre in rilievo per il primo le analogie fra ossime e diazocomposti: ciò non è esatto: contemporaneamente ed in modo del tutto indipendente dal prof. H. (3) io stesso ho accennato alla possibilità di stereoisomeria dei composti diazoici, stereoisomeria che corrisponderebbe a quella che viene ammessa per le ossime (4).

(1) Die Diazoverbindungen. I. Springer, Berlino, 1921.

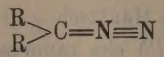
(2) Stuttgart, F. Encke.

(3) Gazzetta, *23* (1893), II, 345; ibid. *24* (1894), II, 369.

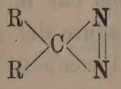
(4) Alcune reazioni scoperte in questi ultimi anni non sarebbero sempre in buon accordo con la ipotesi di Hantzsch e Werner sopra la stereoisomeria delle ossime e nemmeno con le conseguenze che si possono dedurre dalla trasposizione di Beckmann; così p. es. sembra che sia stata ottenuta una quarta diossima del benzile [Chem. Soc. (1921), 1184); pare che alle monossime del benzile si debba mutare la forma finora loro attribuita (Berichte ,*54*, 3206); non si comprende perchè non tutte le diossime che si ottengono per riduzione dei corrispondenti perossidi siano in grado di fornire sali complessi col nichelio [Gazzetta (1921), 324]; le reazioni di alcune ossime si spiegano meglio ammettendo che esse contengano il gruppo $>C=NH=O$. ecc.

Il prof. Hantzsch, che conosce bene i miei lavori, anche perchè ne abbiamo parlato personalmente, si guarda dal citare il mio nome.

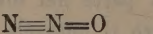
2. Sebbene gli autori asseriscano di aver presa in considerazione la letteratura fino all'aprile 1921, essi trascurano di citare i più recenti lavori di Staudinger (pag. 19) sopra i diazocomposti alifatici (senza annoverare quelli comparsi al principio di quest'anno) coi quali viene confermato che la formola dei diazocomposti alifatici da me proposta (1):



spiega molto meglio le nuove reazioni interessanti scoperte da Staudinger stesso, che non quella di Curtius:

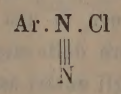


D'altra parte ancora nel 1919 (2), I. Sureda Blanes era arrivato alla stessa conclusione per mezzo dello studio di altre reazioni. Le stesse osservazioni valgono per le formole dell'acido azotidrico e del protossido di azoto da me proposte:

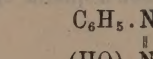


e che si trovano oramai diffuse anche nei trattati più recenti.

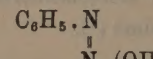
3. È molto probabile che i sali di diazonio possiedano la struttura proposta da Blomstrand



ovvero qualche altra poco diversa, ma invece non mi sembra punto dimostrato che ai due idrati del diazobenzolo, normali ed isodiazotati, spettino le forme stereoisomere proposte da Hantzsch:



diazotato normale



isodiazotato

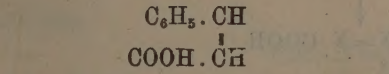
Tali forme, a mio modo di vedere, si potranno invocare per i soli casi in cui gli ossidrili sono rimpiazzati da altri gruppi (diazonitrili, diazosolfonati, ecc.).

Infatti a pag. 29 il prof. Hantzsch dice che i diazotati normali in soluzione acquosa sono maggiormente idrolizzati che non gli isodiazotati e ciò

(1) Helvetica Acta, *4* (1921), 213 e seg.

(2) Journal Chem. Soc., pag. 78 *i*.

significa che se entrambi funzionano da acidi deboli i primi sono più deboli ancora dei secondi; secondo la sua ipotesi, data la maggiore vicinanza del fenile, gruppo negativo, all'ossidrile sarebbe in verità da aspettarsi tutto il contrario, come si verifica p. es. nel caso degli acidi cinnamico ed isocinnamico (1):



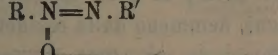
acido isocinnamico (K=0,0156) acido cinnamico (K=0,00355)

Hantzsch dice che i due isomeri differiscono soltanto per un diverso contenuto di energia, che si tratta di differenze puramente graduali ecc.; sta il fatto però che le differenze di comportamento sono troppo notevoli per poter essere giustificate solamente da una diversità di configurazione.

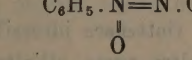
4. Sebbene pubblicata ancora nell'anno 1917 (2) il prof. Hantzsch a pag. 41 del suo libro tralascia completamente di citare la reazione da me descritta che riguarda un nuovo modo di formazione dei diazotati normali.

Ancora a suo tempo io ho dimostrato che ossidando nelle opportune condizioni gli azoderivati:

si ottengono con tutta facilità i corrispondenti azossicomposti che nella maggior parte dei casi si presentano nelle due forme



Ora io ho trovato che anche la fenilazocarbonammide di Oscar Widman (3) per lo stesso trattamento fornisce nettamente il prodotto (4):



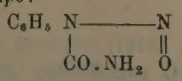
il quale, in presenza di alcali reagisce immediatamente con il β-naftolo; questa reazione non si può spiegare che ammettendo che l'azossiammide, al

(1) R. Bader, Zeit. phys. chem., *6* (1890), 289.

(2) R. A. L., *26* (1917), 1° sem., 207; confr. anche: Gazzetta, *51* (1921), parte 1ª, pag. 35.

(3) O. Widman, Berliner Berichte, *28* (1895), pag. 1926.

(4) Questa sostanza, come si vede, è isomera ma molto diversa dalla nitrosammina della fenilurea, nota da molto tempo:



pari della corrispondente azoammide di Oscar Widman, per azione degli alcali subisca le demolizioni successive:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}N}.CO.NH_2$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}N}.COOH$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}NH}$$

Sarebbe quest'ultimo termine che rappresenta una delle forme dell'idrato normale, quello che subito reagisce col β-naftolo presente.

Ciò sarebbe contrario a quanto Hantzsch dice a pagg. 13 e 34 del suo libro; egli fa osservare infatti che secondo questa struttura i diazotati normali sarebbero da considerarsi come strani aggruppamenti di imminocorpi (imminonitrobenzolo), mentre invece in realtà non sono in grado di fornire ammoniaca:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}NH} + H_2O = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}O} + NH_3.$$

Ma a questo proposito io faccio notare al prof. Hantzsch che tale obbiezione non ha nessun valore, giacchè nemmeno dalla cosidetta nitrosofenilidrossilammina, alla quale per la sintesi da me effettuata spetta una struttura analoga (ossima del nitrobenzolo):

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}O} + H_2N.OH = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}NOH} + H_2O$$

non è possibile in nessun modo di riottenere idrossilammina.

Questa sintesi corrisponde d'altra parte all'altra effettuata in seguito da E. Bamberger, e che conduce al sale del diazocomposto normale:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}O} + H_2N.Na = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}Na} + H_2O.$$

Un'altra sintesi infine del diazocomposto normale è stata da me stesso realizzata, e consiste nel far reagire il nitrosile sopra la fenilidrossilammina, la quale come io ho dimostrato in questi casi reagisce sotto forma di ossido [1]:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{NH_2} + O{=}NH = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N{=}NH} + H_2O.$$

[1] Berliner Berichte, *37* (1904), pag. 2390.

Essa corrisponde alla formazione dell'azossibenzolo dalla fenilidrossilammina e nitrosobenzolo:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{NH_2} + O{=}N.C_6H_5 = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_5$$

La forma:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}NH$$

che si può anche scrivere:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ O{=}N{=}NH \end{matrix}$$

come pure la forma tautomera della fenilnitrosammina:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \dot{N}{=}NH{=}O \end{matrix}$$

rappresenterebbero composti contenenti due doppi legami « gemelli » ovvero « cumulati » perfettamente analoghi a quelli che sono presenti in altre sostanze caratterizzate per la facilità con cui prendono parte a molte reazioni, quali p. es. i cheteni, gli isocianati e l'acido nitroso nella sua forma tautomera [1]:

$$\begin{matrix} R \\ R.\dot{C}{=}C{=}O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R \\ \dot{N}{=}C{=}O \end{matrix} \qquad O{=}NH{=}O.$$

Ciò spiegherebbe non solo come i diazotati normali e gli isodiazotati possano fornire sali, ma sarebbe anche in accordo con quanto Dimroth ha trovato [2] sopra il meccanismo di copulazione di tali sostanze; questo chimico ha infatti posto in rilievo che in una prima fase, coi fenoli, si forma un diazoetere, che senza dubbio deriva da un prodotto di addizione:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}NH + HO.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{H}{N}}{-}\overset{H}{N}.O.C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5.N{=}N.O.C_6H_5 + H_2O.$$

La sola differenza di reazione dai cheteni ecc. risiede nel fatto che nel caso dei diazotati normali il processo è seguìto dall'eliminazione di una molecola di acqua.

La forma tautomera della nitrosammina (come è noto in alcuni casi fu possibile isolare anche le nitrosammine), come sopra ho accennato, contiene

(1) H. Staudinger, Die Ketene, Stuttgart (1912), pag. 121.
(2) Berliner Berichte, *41* (1908), pag. 4016.

del pari un sistema di doppî legami gemelli e le due forme dell'idrato di diazobenzolo normale corrisponderebbero quindi alle due forme di un azossiderivato da me descritte;

$$C_6H_5.N{=}NH \qquad\qquad C_6H_5.N{=}NH$$
$$\quad\;\|\qquad\qquad\qquad\;\|$$
$$\quad\;O\qquad\qquad\qquad\;O$$

$$C_6H_5.N{=}N.R \qquad\qquad C_6H_5.N{=}N.R$$
$$\quad\;\|\qquad\qquad\qquad\;\|$$
$$\quad\;O\qquad\qquad\qquad\;O$$

Agli isodiazotati spetta senza dubbio l'altra struttura:

$$C_6H_5.N{=}N.(OH).$$

Tutto ciò sta anche in accordo col fatto osservato da H. Goldschmidt che le copulazioni ordinarie sono ostacolate tanto dagli acidi come dalle basi; il passaggio poi dall'idrato di diazonio alla forma di diazotato normale si intende da sè:

$$C_6H_5.N{\equiv}N \longrightarrow C_6H_5.N{=}NH$$
$$\quad\;|\qquad\qquad\quad\;\|$$
$$\quad OH\qquad\qquad\quad O$$

In altro senso senza dubbio procedono gli interessanti processi di copulazione che in questi ultimi anni ha descritto Kurt Meyer [1], giacchè si tratta di reazioni che si compiono solamente in mezzo fortemente acido.

5. A pag. 59 del suo libro il prof. Hantzsch, dopo di aver fatto notare il fatto scoperto da E. Bamberger, che le ossime per ossidazione possono fornire nitroderivati ed acidi idrossammici:

$$a)\quad C_6H_5.CH{=}N.(OH) + O = C_6H_5.CH{=}N.(OH)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;O$$

$$b)\quad C_6H_5.CH{=}N.(OH) + O = C_6H_5.C{=}N.(OH)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

dice che fu Bamberger stesso a porre in rilievo l'analogia che presentano queste reazioni con i processi di ossidazione che si possono effettuare partendo dai diazotati:

$$c)\quad C_6H_5.N{=}N.(ONa) + O = C_6H_5.N{=}N.(ONa)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;O$$

$$d)\quad C_6H_5.N{=}N.(ONa) + O = C_6H_5.N{=}N.(ONa)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;O$$

[1] Berliner Berichte, *47* (1914), 1741 e seg.; Annalen, *398* (1913), 74.

Ciò è completamente falso, come Bamberger stesso ha dovuto recentemente riconoscere (1); questo chimico aveva realizzate le reazioni *a*) e *b*) nel 1900 (2) e molti anni prima, nel 1892, Bamberger ed indipendentemente da lui Hinsberg, avevano effettuata l'ossidazione rappresentata dall'eguaglianza *c*); basandomi sulla struttura da me proposta per la nitrosofenilidrossilammina (3):

$$C_6H_5.N{=}N.(OH)$$
$$\|$$
$$O$$

ancora nel 1905 (4), per analogia, io aveva preveduto che doveva essere possibile anche il passaggio rappresentato dall'equazione *d*). Ora il Bamberger solamente nel 1909 (5) riuscì ad effettuare anche questa ossidazione, confermando in tale modo quanto io aveva preveduto 4 anni prima.

D'altra parte queste ossidazioni altro non rappresentano che casi particolari di quelle di indole più generale da me realizzati più tardi partendo dagli azoderivati, azoammidi ecc.:

$$C_6H_5.N{=}N.R + O = C_6H_5.\underset{\|}{\overset{O}{N}}{=}N.R$$

$$C_6H_5.N{=}N.R + O = C_6H_5.N{=}\underset{|}{\overset{O}{N}}.R$$

Per riduzione questi azossicomposti perdono facilmente l'atomo di ossigeno e rigenerano gli azoderivati di partenza, nello stesso modo che la fenilnitrammina e la nitrosoidrossilammina per analogo trattamento (pag. 59 del libro del prof. Hantzsch) forniscono gli isodiazotati, che perciò corrispondono agli azoderivati:

$$C_6H_5.\underset{|}{\overset{O}{N}}{=}N.(OH) + H_2 = C_6H_5.N{=}N.(OH) + H_2O$$

$$C_6H_5.\underset{|}{\overset{O}{N}}{=}N.(OH) + H_2 = C_6H_5.N{=}N.(OH) + H_2O.$$

(1) Berliner Berichte. *53* (1920), 2308.

(2) Ibid., *33* (1900), 1781.

(3) Questa formola dà anche ragione del fatto che tale sostanza, per qualunque trattamento, dà un solo etere metilico che per riduzione fornisce l'etere dell'idrato di diazobenzolo:

$$C_6H_5.\underset{\|}{\overset{O}{N}}{=}N.(OCH_3) \longrightarrow C_6H_5.N{=}N.(OCH_3)$$

La struttura proposta da Bamberger e da altri:

$$C_6H_5.N.NO$$
$$|$$
$$OH$$

non spiega in nessun modo questo passaggio.

(4) R. A. L., *14* (1905), 2° sem., 658.

(5) Berliner Berichte. *42* (1909), pag. 3568.

6. Anche riguardo al comportamento delle due sostanze (pp. 84, 92, 114):

$$C_6H_5.N{=}NH$$
$$HN{=}NH$$

che ancora non si è riusciti ad avere allo stato libero, il prof. Hantzsch trascura completamente quanto io ho fatto e pensato in proposito.

Se esse non sono ancora conosciute, io sono egualmente riuscito a fissarne il comportamento: infatti per trattamento con alcali in presenza di benzaldeide della benzolsolfonidrazina di E. Fischer oppure della fenilazocarbonammide di O. Widman:

$$C_6H_5.NH.NH.SO_2.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.N{=}NH + C_6H_5.SO_2H$$
$$C_6H_5.N{=}N.CO.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.N{=}NH + CO_2 + NH_3$$

io ho trovato che si forma con tutta facilità benzoilfenilidrazina (1):

$$C_6H_5.N{=}NH + C_6H_5.COH = C_6H_5.NH.N{=}C(OH).C_6H_5.$$

Questa reazione corrisponde perfettamente all'altra da me effettuata molti anni or sono e che conduce nettamente all'acido benzidrossammico, quando nelle identiche condizioni si fa reagire l'acido benzolsolfoidrossammico sopra la benzaldeide:

$$C_6H_5.SO_2.NH(OH) = O{=}NH + C_6H_5.SO_2H$$
$$O{=}NH + C_6H_5.COH = C_6H_5.C(OH){=}NOH.$$

Sopra altre scissioni che queste sostanze presentano non è qui il luogo di dilungarsi.

In quanto alla diimmina, nelle reazioni in cui è da aspettarsi che essa si formi, a pag. 92 del suo libro il prof. Hantzsch si limita a citare le due scissioni:

$$2HN{=}NH \longrightarrow N_2 + H_2N.NH_2 \qquad \text{(Thiele)}$$
$$HN{=}NH \longrightarrow N_2 + H_2 \qquad \text{(Raschig)}$$

e naturalmente nemmeno accenna all'altra trasformazione da me effettuata molti anni or sono (2):

$$2HN{=}NH \longrightarrow N_3H + NH_3 \qquad \text{(Angeli)}$$

in occasione del parallelismo da me posto in rilievo fra il comportamento dei termini instabilissimi:

$$HN{=}O$$
$$HN{=}NH.$$

(1) R. A. L., *24* (1915), 1° sem., 1093; *26* (1917), 1° sem., 95.
(2) R. A. L. (1910), 2° sem., pag. 99.

Il primo, con tutta rapidità, si polimerizza per dare acido iponitroso e protossido di azoto:

$$\begin{matrix} HN{=}O \\ HN{=}O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N.OH \\ \| \\ N.OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N{=}O \end{matrix} + H_2O$$

e l'altro, in modo analogo, fornisce acido azotidrico:

$$\begin{matrix} HN{=}NH \\ HN{=}NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N \\ \| \\ N{=}NH \end{matrix} + NH_3 .$$

Questa interpretazione è stata subito accettata da Diels [1], il quale se ne è giovato per spiegare altre interessanti scissioni che presentano alcuni composti azotati da lui scoperti.

Non solo, ma la formazione del termine intermedio:

$$\begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix}$$

è resa sommamente probabile anche da un altro fatto. Come io ho recentemente posto in rilievo, nei composti aromatici orto e parasostituiti, i due sostituenti in molte reazioni si comportano come se fossero direttamente riuniti fra di loro [2]:

cioè come se la catena di atomi di carbonio possedesse una forma di « conducibilità ».

Ora, prendendo in esame gli interessanti lavori eseguiti da R. Willstätter, ho trovato che anche le diimmine aromatiche:

$$HN{=}C_6H_4{=}NH \qquad\qquad HN{=}C_6H_4{:}C_6H_4{=}NH$$

hanno grande tendenza a polimerizzarsi per dare gli azoderivati:

$$\begin{matrix} HN{=}C_6H_4{=}NH \\ HN{=}C_6H_4{=}NH \end{matrix} = \begin{matrix} N.C_6H_4.NH_2 \\ \| \\ N.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} HN{=}C_6H_4{:}C_6H_4{=}NH \\ HN{=}C_6H_4{:}C_6H_4{=}NH \end{matrix} = \begin{matrix} N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 \\ \| \\ N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}$$

(1) Berliner Berichte, *46* (1913), pag. 2002.
(2) R. A. L., *26* (1917), 1° sem., 480 e seg.

Come si vede, le mie ipotesi non potevano avere una migliore conferma da esperienze eseguite in campi così diversi: esse dimostrano che anche in questi casi i due gruppi NH si comportano come se fossero riuniti direttamente fra di loro.

7. A pag. 93 del libro del prof. Hantzsch trovo che questi fa notare che i diazocomposti alifatici si formano per azione dell'acido nitroso solamente sopra quelli amminoderivati nei quali in posizione α è contenuto un gruppo non saturo (COOR, CO, CN ecc.). Il prof. Hantzsch dimentica anche questa volta di rammentare che questa regolarità è stata rilevata da me molti anni or sono; anzi in tale circostanza non solo ho preparato il diazoacetofenone [1]:

$$C_6H_5.CO.CH_2:N_2$$

ma altresì ho posto per la prima volta in rilievo che gli amminoacidi naturali contengono il gruppo amminico in posizione α rispetto al carbossile.

Inoltre il prof. Hantzsch riconosce che la diazocanfora (pag. 97 e 111) è un vero diazocomposto alifatico, scoperto nel 1881 a Modena dal professore R. Schiff [2] ed in seguito studiato ulteriormente da me; ora per quale ragione il prof. Hantzsch asserisce a pag. 93 del suo libro che il primo rappresentante dei diazocomposti alifatici è stato scoperto da Curtius nel 1883?

A quest'ultimo chimico spetta il grande merito di avere preparato il primo diazoetere e di averne studiato il comportamento, ma non già il primo diazocomposto alifatico.

8. Sempre fisso nella sua idea il prof. Hantzsch vorrebbe considerare come stereoisomeri anche la nitrammide, scoperta dal mio compianto amico I. Thiele, e l'acido iponitroso (pag. 115):

$$\begin{array}{ll} N.(OH) & (HO).N \\ \| & \| \\ N.(OH) & N.(OH) \\ \text{nitrammide} & \text{acido iponitroso} \end{array}$$

ma egli dimentica che se l'acido iponitroso è un polimero del nitrossile, come prima ho detto:

$$2HN{=}O \;=\; \begin{array}{l} N.(OH) \\ \| \\ N.(OH) \end{array}$$

che fornisce eteri ben definiti della forma:

$$(RO).N{=}N.(OR)\ ;$$

la nitrammide invece, non solo per il suo modo di formazione, ma anche

(1) Berliner Berichte, *26* (1893), 1717.
(2) Berliner Berichte, *14* (1881), 1373.

per il fatto che per azione del diazometano dà dimetilnitrammina (1):

$$(CH_3)_2 . N . NO_2$$

contiene sicuramente i due atomi di ossigeno uniti ad uno stesso atomo di azoto.

Mi sembra quindi che sia per lo meno poco logico parlare di stereoisomeria.

Finisco queste pagine esprimendo l'augurio che in avvenire anche il prof. Hantzsch tenga meglio presenti le ricerche eseguite dagli altri colleghi, nello stesso modo che io non trascuro di prendere in attenta considerazione i lavori che egli ha pubblicato.

Geologia. — *L'origine del Petrolio nell'Emilia*. Nota del Socio Carlo De Stefani.

I terreni dell'Emilia, salvo minimi lembi isolati ed i terreni recenti, appartengono alla serie terziaria e sono, cominciando dal basso:

1°) l'Arenaria *Macigno* dell'Eocene medio: con qualche alternanza argillosa nella parte superiore;

2°) Calcare ad *Helminthoidea* talora con qualche alternanza argillosa;

3°) Galestri, Argille scagliose, Calcari marnosi e zone ofiolitiche appartenenti all'Eocene superiore. Sovente, specie nella parte meridionale, questa zona viene ad immediato contatto col *Macigno* senza intermezzo della zona seconda;

4°) Marne, arenarie, argille, calcari organogenici, del Miocene medio e gessi con marne del Miocene superiore, essendochè l'Oligocene sia rappresentato solo nella Liguria confinante con la Provincia di Piacenza salvo qualche mal definita zona nelle alte valli del Taro e del Santerno. Le arenarie vennero spesso arbitrariamente confuse con quelle della zona 1ª;

5°) Conglomerati, Argille e sabbie Plioceniche. Qua e là a Montese (Modena), sul Dordone (Parma), a Rocca Corneta (Bologna), spuntano piccoli isolotti di arenarie o calcari appartenenti a qualche piano della Creta media e superiore e nel Reggiano anche di terreni più antichi; ma non vennero ancora bene circoscritti.

Le rocce Eoceniche nel Piacentino e nella parte appenninica appartenente al Pavese formano pieghe dirette da N. o da N. N.O. a S. e S. S.E.; e si succedono a guisa delle quinte d'un teatro; quindi normalmente alla direzione geografica della catena montuosa; ma in questa stessa regione, verso

(1) Heinke, Berliner Berichte, *31* (1898), 1395.

la pianura Padana, e nella parte meridionale rimanente, le pieghe si dirigono da N. N.O. o N.O. a S. S.E. o S.E. secondando la direzione geografica dell'Appennino e del Bacino Padano-adriatico. La zona 1ª è quasi esclusiva dell'alta montagna: la 2ª e la 3ª formano ripetute serie spesso assai compresse ed anche rovesciate; nel Modenese e nel Bolognese sono in parte rovesciate ed apparentemente ricoperte dalla ampia zona 1ª. La zona 3ª che dirò sommariamente delle *argille scagliose*, quando siano presenti le zone anteriori, forma quasi sempre la parte interna dei sinclinali. Le zone Neogeniche 4ª e 5ª formano le serie più esterne scendenti verso la pianura; ma la zona 4ª si interna spesso di molto e forma uniclinali o sinclinali talora isolati e stretti od anche invertiti in mezzo all'Eocene.

Un prezioso e riassuntivo studio sulle zone petroleifere Emiliane è stato recentemente pubblicato dagli ingegneri E. Camerana e B. Galdi.

Dall'arenaria (zona 1ª) e dal Calcare ad *Helminthoidea* quando è in alta e compatta serie non escono idrocarburi liquidi o gasosi, a meno che vi sieno strati argillo-marnosi intercalati, come avviene talora nella parte più alta delle rispettive zone. Ne escono a volte attraverso al Pliocene ed al Miocene, ma provengono da zone inferiori ovvero da adunamenti che derivano da queste; il Miocene è talora ricco di fossili svariati e fornito di rocce alquanto bituminose: ma penso che la sede di quegl'idrocarburi sia nelle *Argille scagliose* e che qualunque foro d'importanza si faccia in esse sia suscettibile di dare qualche prodotto gasoso.

Or sono circa nove lustri sono stato dei primi a mostrare che queste sono rocce prettamente sedimentarie, non eruttive, e che si sono depositate in grandi e spesso grandissime profondità, opinioni oggi universalmente ammesse. In pari tempo ho sostenuto, e quasi tutti ora sono d'accordo, che le rocce verdi serpentinose sono vulcaniche, eruttate probabilmente a profondità dei mari e coeve alle *argille*; nè, perciò, cagionarono perturbamenti e fenditure eccezionali in queste. La *Argille scagliose* nei calcari e nei diaspri contenutivi sono una congerie di organismi (Globigerinidae, Spongiari, Radiolarie). Alcuni dei tipi argillosi e calcarei sono colorati in scuro da idrocarburi e nelle sezioni microscopiche presentano tracce di Carbonio d'origine animale. Non già ch'io creda che il Petrolio provenga dai Diaspri, dai Calcari, da Marne argillose chiare o dalle fucoidi contenutevi e meno che mai dalle Serpentine e Diabasi: ma sappiamo che nelle profondità indisturbate dei mari si accumulano masse di sostanze albuminoidi, residui della decomposizione di materiali d'origine animale la più svariata, vertebrati e invertebrati che non hanno lasciato alcun altro indizio di sè. A tale categoria di residui appartiene il supposto *Bathybium* che le dragate più profonde hanno spesso incontrato nei mari. La roccia eminentemente impermeabile alle acque, sebbene talora molto frammentizia pei movimenti risentiti, ha incapsulato e conservato gl'idrocarburi originatisi: è possibile che la di-

stillazione e l'ascensione loro prosegua tuttora, ciò che potrebbe anche essere soggetto di sperimento. Essi per gl' incessanti movimenti che si manifestano in rocce così eterogenee. per migrazione, penetrano nei calcari e nelle rocce neogeniche sovrastanti, e riempiono le fenditure anche capillari fino a che, se queste arrivino a contatto della superficie, si svuotano e si esauriscono.

Non contesto che gl' idrocarburi abbiano in altre regioni origini differenti; ma la geologia mi consiglia di credere che in Italia sia prevalente e forse pure unica l'origine animale.

Superficiale è l'origine del Metano nelle paludi e tale è quella degl' idrocarburi dagli strati anche arenacei, coperti da materiale impermeabile nei nostri stagni littorali recenti ed antichi alternativamente occupati da acque salse, salmastre e dolci. Così può forse verificarsi da molti strati Pliocenici (Montearioso, Montespertoli, Asciano in Toscana). Idrocarburo si sviluppa dalle marne alquanto bituminose a Paternò in Sicilia per lenta distillazione derivata dall'alto gradiente termico a contatto con le lave Etnee. Tracce di Petrolio, dicesi, e tracce d' idrocarburi si svolgono da alcuni Lagoni boraciferi di Toscana per distillazione o meglio per dissoluzione chimica di calcari o d'altre rocce alquanto bituminose traversate, e per simili cause, non già per sintesi interna, tracce d' idrocarburi si svolgono talora, nei nostri vulcani, negli ultimi periodi che chiudono le eruzioni; poichè nei primi, calienti, si verificherebbe la loro dissociazione.

L'attribuire ai detti Idrocarburi una origine sintetica interna, profonda, ha condotto lo Stato a promettere premi, inefficaci, per coloro che approfondassero i pozzi al di là di certe profondità, indipendentemente da altre considerazioni tecniche dedotte da altre regioni petroleifere, non applicabili alle nostre. L'esperienza insegnerà. Da ciò vedesi una volta di più come la scienza regoli, o debba regolare la pratica e deducesi la necessità di giungere in proposito a studî più precisi e bene ordinati.

Mineralogia. — *L'isomorfismo dell'albite con l'anortite.* Nota I del Corrisp. Ferruccio Zambonini [1].

Le ricerche termiche di Day e Allen [2], prima, e quelle, poi, ancora più complete di N. L. Bowen [3] hanno dimostrato in modo definitivo che le fasi tricline dei due composti $Na\,Al\,Si_3\,O_8$ e $Ca\,Al_2\,Si_2\,O_8$ possiedono una miscibilità completa allo stato solido. Si è tolto così, una volta per sempre, ogni valore ai dubbî che, a varie riprese, erano stati avanzati in-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino.

(2) *The isomorphism and thermal properties of the feldspars.* Washington, 1905.

(3) *Die Schmelzerscheinungen bei den Plagioklas-Feldspaten.* Zeitsch. anorg. Chemie 1913, LXXXII, 283.

torno alla reale validità della teoria di Tschermak, la quale considerava, appunto, i plagioclasi come una serie continua di cristalli misti, formati dai due componenti albite ed anortite.

Rimane, però, sempre il fatto che i due composti Na Al Si_3 O_8 e Ca Al_2 Si_2 O_8 possiedono delle formule chimiche ben diverse, sicchè il loro isomorfismo, indiscutibile, si differenzia assai da quello delle coppie tipiche di sostanze isomorfe, le quali rispondono allo stesso tipo di formola chimica. La differenza, anzi, è così netta, che studiosi di grande valore, come W. C. Brögger (1), e, più tardi, A. Arzruni (2), ritennero opportuno considerare i plagioclasi non come miscele isomorfe, ma, invece, come « miscele morfotropiche », costituite, cioè, da sostanze « chimicamente affini, ma diversamente composte » (Arzruni).

Non va, però, taciuto, che la distinzione, proposta da Arzruni, dei cristalli misti in miscele isomorfe propriamente dette ed in miscele morfotropiche, non appare, al giorno d'oggi, giustificata in alcuna guisa, e fu, del resto, criticata già al suo apparire da studiosi distinti dell'isomorfismo, quali il Retgers (3). Invero, è divenuto sempre più considerevole il numero delle sostanze che, pur presentando miscibilità completa, o, almeno, assai estesa allo stato solido, possiedono formule chimiche notevolmente diverse, sia per il numero, che per la natura degli atomi in esse presenti. Sotto questo punto di vista, il caso dell'albite e dell'anortite è ancora relativamente semplice, perchè le formule di quei due minerali sono formate dallo stesso numero di atomi, e pure uguale è, nei due casi, la somma delle valenze. Quest'ultimo fatto è interessante, perchè, come è noto, in una memoria assai importante, Th. Hiortdahl (4) ha appunto osservato come, in certi casi, esistano intime relazioni cristallografiche fra sostanze che non hanno lo stesso tipo di formula chimica, ma, però, uguale somma delle valenze (s'intende principali).

Finchè si ammetteva che nei reticolati bravaisiani i singoli punti materiali rappresentassero i centri di gravità delle molecole (o di gruppi di molecole), e che nei cristalli misti avvenisse la sostituzione molecola a molecola (o gruppo di molecole a gruppo di molecole), la miscibilità completa allo stato solido dell'albite e dell'anortite si spiegava facilmente. I due componenti puri presentavano, infatti, caratteri cristallografici e di coesione vicinissimi, e, poichè i loro volumi molecolari erano praticamente pressochè identici, si comprendeva senz'altro come in un edificio cristallino

(1) *Die silurischen Etagen 2 und 3 im Kristianiagebiete und auf Eker.* Kristiania 1882, pag. 302. Cfr. anche Zeitsch. für Kryst. 1885, X, 498.

(2) *Physikalische Chemie der Krystalle* 1893, 166-167, 188 etc.

(3) *Beiträge zur Kenntniss des Isomorphismus.* Zeitsch phys. Chemie 1894, XIV, 40.

(4) *Krystallform der Erdalkali-Molybdate. Die morphotropen Reihen des Scheelit.* Zeitsch. für Kryst. 1887, XII, 416.

dell'uno si potessero sostituire le molecole esistenti con quelle dell'altro, senza determinare perturbazioni notevoli.

Non si spiegava, naturalmente, perchè i due composti, con formule così diverse ed appartenenti, anzi, a due diversi tipi di silicati, presentassero forma cristallina vicinissima. I tentativi di spiegazione avanzati sono numerosi, ma, in gran parte almeno, poco felici. Quelli di Streng, infatti, riferiti in tutti i trattati, non fanno altro, come ebbe giustamente a rimarcare l'Arzruni, che rimettere in onore il sepolto isomorfismo polimero di Scheerer. Tschermak (1) osservò che alluminio e silicio hanno peso atomico molto vicino, il che potrebbe spiegare la sostituzione scambievole dei loro atomi, analogamente a quanto accade per l'azoto ed il carbonio nel caso della calcite e del nitrato di sodio. Naturalmente, questa ragione non poteva invocarsi per il calcio ed il sodio, che hanno peso atomico molto diverso. Tschermak si tolse d'impaccio col seguente periodo, non troppo chiaro, almeno per me: « Da das Natrium einwerthig, das Calcium zweiwerthig erscheint, so kann diese Isomorphie immer nur bei solchen Verbindungen stattfinden, welche in qualitativer Beziehung ungleichartig sind ». In tempi più recenti, Th. V. Barker (2) ha pensato che la differenza in composizione dell'albite e dell'anortite sia della stessa natura di quella che si manifesta nei composti $Cu\,Ti\,F_6 . 4H_2O$, $Cu\,Nb\,OF_5 . 4H_2O$, $Cu\,WO_2\,F_4 . 4H_2O$, ma, a vero dire, non mi sembra che il confronto sia opportuno. Infatti, mentre i composti indicati, come ha mostrato il Werner, si possono mettere in relazione fra loro mediante la teoria dei numeri di coordinazione, non si può fare altrettanto con l'albite e l'anortite (3). I. Langmuir (4), poi, fa dipendere l'isomorfismo di questi due minerali dal fatto che essi contengono lo stesso numero di atomi e di elettroni utili. Anche questa spiegazione, per quanto contenga, come vedremo, una parte della verità, non soddisfa a pieno, perchè non mancano davvero esempî di composti che rispondono alle condizioni indicate, ma che, ciò non ostante, non soltanto non sono isomorfi, ma non presentano nemmeno relazioni cristallografiche notevoli. In realtà, noi dobbiamo limitarci a constatare con Groth (5), che nel passaggio dall'albite all'anortite un gruppo Na Si viene sostituito da un gruppo Ca Al, con uguale somma delle valenze principali.

(1) *Ueber die Isomorphie der rhomboëdrischen Carbonate und des Natriumsalpeters.* Tschermak's min. petr. Mitt. 1882, IV. 119.

(2) *Studies in Chemical Crystallography.* Part I. Trans. Chem. Soc. 1912, CI, 2484.

(3) Le formule « coordinative » di Jakob $[SiO_4 . SiO_3 . SiO_2]^{Al}_{Na}$ e $[SiO_6 . SiO_2]^{Al_2}_{Ca}$ non fanno certo risaltare una qualche somiglianza fra albite ed anortite.

(4) *Isomorphism, Isosterism and Covalence.* Journ. Am. Chem. Soc. 1919, XLI, 1543.

(5) *Chemische Krystallographie,* II, 275.

Ora, poichè nel 1916 Vegard e Schjelderup (1), hanno verificato, con le loro belle ricerche sui cristalli misti di KCl e di K Br, la geniale intuizione dî Groth, in base alla quale nei cristalli misti deve aversi una sostituzione di natura atomica, ne segue che nei cristalli misti di albite e di anortite non può parlarsi di un gruppo di atomi che ne rimpiazza un altro, ma, invece, di un atomo di alluminio che prende il posto di uno di silicio, di un atomo di calcio che si sostituisce ad uno di sodio. Il Niggli (2) pensa, anzi, che l'alluminio possa sostituirsi al silicio anche in altri silicati. Si tratta, certamente, di fatti che non rientrano nelle ordinarie sostituzioni isomorfe di elementi vicarianti, perchè, in tal caso, un atomo di calcio dovrebbe prendere il posto di due di sodio, come si verifica in tanti minerali. È possibile darci una spiegazione plausibile di queste singolari sostituzioni atomo ad atomo di elementi con valenza differente?

Io credo che si possa dare una risposta affermativa, tenendo conto delle recenti ricerche importantissime di W. L. Bragg (3) sulla distribuzione degli atomi nei cristalli, in base alle quali egli ha potuto calcolare il diametro atomico (4) di varî elementi.

Secondo Bragg, il diametro atomico del silicio è 2.35 Å., mentre quello dell'alluminio è 2.70 Å.: la differenza, come si può vedere dalla tabella del Bragg, è dello stesso ordine di grandezza di quelle che si hanno fra atomi sicuramente vicarianti. Si comprende, pertanto, come nella struttura cristallina dell'albite si possa sostituire un atomo di silicio con uno di alluminio senza determinare modificazioni considerevoli.

Ancora più favorevoli sono le condizioni nel caso del sodio e del calcio, perchè i diametri atomici di questi due elementi, sempre secondo Bragg, sono rispettivamente 3.55 e 3.40 Å. Notevole è anche il fatto, che il minore diametro atomico del calcio rispetto al sodio compensa in buona parte la differenza fra il diametro atomico dell'alluminio e quello del silicio. In complesso, il passaggio dall'albite all'anortite avviene con una differenza, nella somma dei diametri atomici, di soli 0.2 Å., che è praticamente trascurabile, se si tiene conto che si tratta di un complesso di ben tredici atomi.

(1) *Die Konstitution der Mischkrystalle.* Phys. Zeitsch. 1917, XVIII. 93. Nuove esperienze sono state fatte conoscere recentemente dal Vegard: *Die Konstitution der Mischkrystalle und die Raumfüllung der Atome.* Zeitsch. für Phys. 1921, V, 17.

(2) *Lehrbuch der Mineralogie,* pag. 379. Per porre in evidenza che si può passare da albite ad anortite sostituendo ad un atomo di silicio e di sodio della prima rispettivamente uno di alluminio e di calcio, Niggli scrive come segue le formule di Jacob: $[SiO_4 . SiO_2 . SiO_2]^{Al}_{Na}$ e $[SiO_4 . SiO_2 . AlO_2]^{Al}_{Ca}$.

(3) *The arrangement of Atoms in Crystals.* Phil. Mag. 1920 (6ª) XL, 169.

(4) Il diametro della sfera rappresentante un atomo è chiamato dal Bragg, per brevità, il diametro dell'atomo, ed è espresso in unità Ångstrōm.

Naturalmente, un atomo di alluminio può prendere il posto di uno di silicio non soltanto per la piccola differenza che esiste fra i diametri atomici dei due elementi, ma anche per il fatto che l'alluminio presenta col silicio delle relazioni interessanti. Esso è, infatti, un elemento spiccatamente anfotero, e può, quindi, assumere la funzione acida che spetta al silicio: inoltre, e ciò è assai importante, esso è uno dei due eterologhi del silicio stesso. A questo complesso di circostanze si deve la possibilità che ha l'alluminio di rimpiazzare il silicio in certi silicati, atomo ad atomo.

Il fatto, poi, che la sostituzione, nell'edificio cristallino dell'albite, di un atomo di alluminio ad uno di silicio è accompagnata da quella di un atomo di calcio ad uno di sodio, presenta, a mio modo di vedere, un interesse particolarissimo, perchè viene a costituire un valido appoggio alle idee di coloro che pensano debbano essere paragonabili alle valenze principali le forze che tengono uniti gli atomi negli edifici cristallini di molte sostanze. Ed invero, noi possiamo pensare, e si tratta di un ragionamento oltremodo spontaneo, che, quando nella struttura dell'albite, fermi restando gli otto atomi di ossigeno con le loro sedici valenze, noi poniamo un atomo di alluminio al posto di uno di silicio, necessariamente, perchè tutte le valenze dell'ossigeno sieno saturate, occorre che l'atomo di sodio venga sostituito da uno di un elemento bivalente, quale è il calcio.

Risulta, così, chiarita anche la regola di Hiortdahl. Nei composti nei quali hanno parte esclusiva od essenziale le valenze principali, perchè nel passaggio da un composto ad un altro mediante sostituzioni di atomi con valenze diverse la forma cristallina non subisca modificazioni profonde, dovrà rimanere inalterata la somma delle valenze, ed il numero degli atomi (1) (o dei radicali).

Alla regola di Hiortdahl ubbidiscono, per esempio, i composti isomorfi

$$Ca\ Mg\ Si_2\ O_6 \text{ diopside}$$

e

$$Na\ Fe'''\ Si_2\ O_6 \text{ acmite},$$

l'isomorfismo dei quali presenta notevoli analogie con quello dell'albite e dell'anortite. Si ha, infatti, anche in questa seconda coppia di composti, la sostituzione di un atomo di sodio ad uno di calcio, ed il posto del magnesio, bivalente, viene preso dal ferro trivalente, col che rimane costante la somma delle valenze. Ferro e magnesio hanno quasi esattamente, lo stesso diametro atomico (2.80 e 2.85 Å. rispettivamente).

(1) Occorrerà anche, naturalmente, che gli atomi che si sostituiscono presentino relazioni chimiche, strutturali, ecc., senza di che la regola non sarà verificata. La condizione che il numero degli atomi deve restare inalterato non era stata posta da Hiortdahl.

Anche nel caso dell'isogonismo notevole, rimarcato già da J. D. Dana nel 1854 (1), esistente fra i minerali del gruppo olivina $R^{\cdot\cdot}R^{\cdot\cdot}SiO_4$ e la trifilite $Li^{\cdot}Fe^{\cdot\cdot}PO_4$, è verificata la regola di Hiortdahl. Si può ancora osservare che un atomo di ferro ferroso può rimpiazzarne senza difficoltà uno di magnesio, che litio e magnesio hanno diametri atomici molto vicini (3.0 e 2.85 Å risp.), e che, infine, il fosforo è uno dei due eterologhi del silicio (2). Si ha, forse, nell'isogonismo dell'olivina e della trifilite, un indizio intorno alla via da seguire nella interpretazione dei fosfato-vanadio- ed arseniosilicati.

Nella teoria della valenza detta dell'ottetto, proposta da Langmuir (3), l'equazione dell'ottetto è

$$e = 8n - 2p$$

nella quale e rappresenta il numero totale degli elettroni utili negli involucri di tutti gli atomi di una molecola, n il numero degli ottetti e p quello delle coppie di elettroni tenute in comune dagli ottetti stessi. Quando, come si verifica secondo Langmuir (4) nei silicati, $p = 0$, e soltanto l'ossigeno forma ottetti, la relazione $e = 8n$, nella quale n indica il numero degli atomi di ossigeno, diventa l'unica condizione di valenza che deve essere soddisfatta, sicchè due composti saranno isomorfi (come dice Langmuir), o presenteranno semplicemente relazioni cristallografiche (come ritengo più opportuno dire io), quando in essi si avrà lo stesso numero sia di atomi, che di elettroni utili $e = 8n$. Questa condizione di Langmuir è, evidentemente, identica alla regola di Hiortdahl, così come è stata da noi espressa (5). Le vedute di Hiortdahl vengono pertanto a ricevere una brillante conferma, ed appare chiaro che molto a torto Th. V. Barker (6) aveva affermato « One is forced to the conclusion that equality of valency summation has nothing to do with isomorphism ».

(1) *On the Homoeomorphism of Mineral Species of the Trimetric System.* Amer. Journ. Sc. 1854 (2a) XVIII, 35.

(2) Il volume molecolare dei due composti è praticamente identico. Assumendo per la trifilite il peso specifico = 3.55 e per la forsterite = 3.2, si hanno, rispettivamente, i valori di 44.4 e 44 per i volumi molecolari.

(3) *The arrangement of electrons in atoms and molecules.* Journal Amer. Chem. Soc. 1919, XLI, 868.

(4) *Isomorphism, Isosterism and Covalence.* Journal Amer. Chem. Soc. 1919, XLI, 1543.

(5) Torno ad insistere sul fatto che la particolare natura degli atomi che si sostituiscono è di importanza essenziale perchè la regola di Hiortdahl sia verificata. L'isosterismo di Langmuir non è applicabile: infatti, Ca^{++} e Na^{+} non sono isosteri, e ciò non ostante albite ed anortite sono isomorfi, mentre Na^{+} e Mg^{++} sono isosteri, ma un'anortite di magnesio non esiste nemmeno.

(6) *Studies in Chemical Crystallography.* Part. I. Trans. Chem. Soc. 1912, CI, 2484.

La regola di Hiortdahl non sarà verificata, invece, quando entrano in campo i numeri di coordinazione o le valenze secondarie. Così, per esempio, possiedono forma cristallina molto vicina i due composti $(NH_4)_2\ MoO_2\ F_4$ e $(NH_4)_2\ Mo\ O\ F_5$ nei quali la somma delle valenze non è la stessa, e la sostituzione di un solo atomo di fluoro ad uno di ossigeno è resa possibile dal fatto che, in quei composti, sia l'ossigeno, che il fluoro, non occupano, con un loro atomo, che uno dei sei numeri di coordinazione del molibdeno. Non si hanno, poi, variazioni notevoli nella struttura cristallina, perchè fluoro ed ossigeno hanno diametro atomico quasi identico (1.35 e 1.30 Å rispettivamente).

La considerazione dei diametri atomici ci permette, mi sembra, anche di darci ragione facilmente del come mai la celsiana, che ha la composizione di una anortite di bario, non sia isomorfa con l'albite e l'anortite, ma cristallizzi, invece, nel sistema monoclino e sia isomorfa con l'ortoclasio. La celsiana $Ba\ Al_2\ Si_2\ O_8$ si può supporre derivata sia dall'albite, che dall'ortoclasio, per sostituzione, in questi ultimi, di un atomo di silicio con uno di alluminio e di quello di sodio o di potassio con uno di bario. Ora, secondo i calcoli di Bragg, il diametro atomico del bario è 4.20 Å, mentre quelli del sodio e del potassio sono rispettivamente 3.55 e 4.15 Å. In altre parole, il bario ha quasi esattamente il diametro atomico del potassio, mentre diversifica molto dal sodio. Si comprende, allora, come nella struttura cristallina dell'ortoclasio possa sostituirsi un atomo di silicio con uno di alluminio e quello di potassio col bario, senza che la struttura stessa risulti modificata in modo notevole: come conseguenza di questo fatto, ortoclasio e celsiana presenteranno un'ampia miscibilità allo stato solido, la quale risulta chiara non soltanto dalle analisi eseguite sui cristalli misti naturali, ma anche dalle esperienze sintetiche di Dittler [1]. Invece, negli edifici cristallini triclini dell'albite la sostituzione del bario al sodio non potrà che essere limitata, ed i cristalli misti risultanti non potranno essere molto stabili. In realtà, plagioclasi bariferi sono rari e quelli ottenuti sinteticamente da Fouqué e Michel Lévy [2] non hanno le proprietà ottiche dei plagioclasi: anche il loro sistema cristallino è rimasto incerto, ma poichè una direzione di massima estinzione coincide costantemente con l'allungamento dei cristalli, è molto probabile che essi non fossero triclini.

[1] *Ueber das Verhalten des Orthoklas zu Andesin und Celsian* etc. Tschermak's min. petr. Mitt. 1911, XXX, 122.

[2] *Synthèse des minéraux et des roches.* Paris, 1882, pag. 145.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Geodesia. — *Determinazione astronomica di azimut eseguita sul M. Pellegrino nel 1920.* Nota di G. Cicconetti, presentata dal Corrisp. G. Armellini.

Nei giorni 31 Maggio, 1° Giugno e 5 Giugno dell'anno 1920 fu effettuata una misura di azimut astronomico sul vertice trigonometrico di 1° ordine Monte Pellegrino in prossimità e a nord di Palermo.

Gli strumenti necessarî furono tutti gentilmente prestati dal ch.mo prof. C. Mineo, direttore del Gabinetto di Geodesia teoretica della R. Università di Palermo e qui glie ne rendo vive grazie. Alle spese necessarie venne in parte sopperito con un residuo di assegno concesso dalla R. Commissione geodetica italiana per precedenti determinazioni geodetiche-astronomiche in Pisa e dintorni, ed anche ad essa mi è grato porgere i miei ringraziamenti.

Per le misure angolari fu usato un Universale Salmoiraghi con circoli di 27 cm. di diametro (lettura diretta al doppio secondo sulle rotelle dei microscopi) e con cannocchiale diritto montato ad una estremità del suo asse di rotazione. Lo strumento, che inizialmente era stato costruito a cannocchiale spezzato centrale (1), fu poi fatto ridurre a cannocchiale eccentrico dal prof. Venturi che ne diede uno studio esauriente nelle pubblicazioni indicate in nota.

Il valore angolare della parte della livella a cavalletto sui perni del cannocchiale risultò al prof. Venturi di 3″,78 nel 1892 in occasione della misura dell'azimut di M. Alfano dalla Martorana e di 3″,85 nel 1899 in occasione della misura dell'azimut della Lanterna del Faro dalla stessa stazione (2). Sei serie di nuove osservazioni eseguite col comparatore di livelle Salmoiraghi appartenente al Gabinetto di Geodesia e Topografia della Regia Scuola Ingegneri, la cui costante è 0″,98 per parte di rotella, hanno dato come valor medio della sensibilità della livella azimutale 3″,76 e fu questo

(1) A. Venturi, *Relazione sul nuovo strumento universale costruito dall'ing. Salmoiraghi e appartenente al Gabinetto di Geodesia della R. Università di Palermo.* Milano. 1892. — Id., *Azimut di M. Alfano sull'orizzonte della Specola della Martorana in Palermo.* Palermo, 1892.

(2) A. Venturi, *Azimut della Lanterna del Faro sull'orizzonte della Specola della Martorana.* Palermo, 1899.

l valore che servì di base nelle misure della inclinazione dell'asse dei perni del cannocchiale.

Per le determinazioni di tempo, effettuate col metodo di Dollen, cioè colla osservazione di stelle orarie pel verticale della polare, si usò uno dei cronometri di marina (Nardin). a tempo siderale. che avevano servito in precedenti lavori del prof. Venturi.

Il vertice trigonometrico del M. Pellegrino è individuato dall'asse dell'albero semaforico che si eleva sulla terrazza del piccolo fabbricato eretto sulla vetta più alta del monte (m. 600). Per il collocamento dell' Universale si costruì sulla terrazza un pilastrino in muratura sormontato da una grossa pietra quadrata. Il pilastrino si fece poggiare su un robusto muro divisorio e ciò rese necessario allontanarsi dal centro trigonometrico un poco di più di quello che sarebbe stato necessario per la stazione eccentrica. Ma si preferì una buona stabilità dello strumento ad un minor valore dell'eccentricità della stazione, tanto più che questo elemento riusciva misurabile direttamente con molta precisione.

La direzione della quale venne determinato l'azimut astronomico fu quella individuata dal punto trigonometrico di 1° ordine: Specola geodetica della Martorana in Palermo, sul cui pilastrino venne fissata in centro una ordinaria mira notturna a sorgente luminosa elettrica.

La distanza fra il vertice trigonometrico C (asta del semaforo) di M. Pellegrino e quello M (centro del pilastrino) della Martorana si rileva dalla triangolazione fondamentale dello Stato ed è di m. 5750,03. Detto S il centro del pilastrino della stazione eccentrica sul M. Pellegrino, la misura degli elementi di riduzione condusse ai valori

$$SC = \text{m. } 2{,}919 \qquad \widehat{CSM} = 30°\,24'.$$

Per un osservatore in S che guarda M, il vertice C rimane alla sinistra.

Con questi dati si ottenne come riduzione in centro dell'azimut misurato: $+ 56'',00$.

All'atto di togliere la mira dalla Martorana, uno scrupoloso esame della sua posizione condusse ad accertare una lievissima eccentricità di $1^{mm},7$ nel senso di ingrandire l'azimut. La correzione relativa è dunque $- 0'',06$.

La distanza zenitale sotto cui appariva la mira della Martorana risultò di 95° 40', epperò nelle osservazioni di azimut fu sempre tenuto conto della inclinazione dell'asse dei perni del cannocchiale sia nelle collimazioni della polare sia in quelle della mira.

Per ogni sera di osservazioni di azimut si fece una determinazione di tempo osservando ad occhio e ad orecchio, al solo filo medio verticale del

reticolo e nelle due posizioni coniugate del cerchio verticale, la polare ed una stella equatoriale. Le coordinate della polare, tolte dalla *Connaissance des temps*, furono ambedue corrette per l'aberrazione; per le equatoriali si corresse la sola ascensione retta.

Ecco il riassunto delle determinazioni di tempo che, come quelle di azimut, furono rese impossibili nei giorni 2, 3, 4 Giugno dal vento o dal cielo nuvoloso.

Data	Stelle osservate	Indicaz. cronom. media	Correz. al tempo sider. (Stato assoluto)
		h m	h m s
1920. Maggio 31	α Urs. min. - β Librae α Urs. min. - [γ Librae]	14.20	+ 0.52.38,5
» Giugno 1	α Urs. min. - 109 Virginis α Urs. min. - β Librae	13.54	0.52.38,2
» » 5	α Urs. min. - 20 Librae α Urs. min. - β Librae	14.10	0.52 37,4

Con questi stati assoluti cronometrici si calcolarono gli angoli orari e gli azimut della polare negli istanti di puntamento per le osservazioni di azimut che ebbero luogo per gruppi, ciascun gruppo effettuandosi, con due misure coniugate, secondo lo schema consueto: *Mira-Polare-Polare-Mira*. Ad ogni coppia di gruppi veniva ruotato il cerchio orizzontale di 15° ed a metà lavoro fu invertito il cannocchiale sui suoi appoggi.

Qui appresso sono riportati i risultati delle osservazioni eseguite.

Gli azimut della polare e quindi l'azimut della mira furono calcolati colle note formole giovandosi della Tav. 33 di Albrecht. Nella colonna intestata c_m sono indicati i valori della costante di collimazione dedotti dai puntamenti della mira ed in quella intestata $c_m - c_p$ sono trascritte le differenze fra i valori della costante di collimazione ottenuti dalla mira e quelli corrispondenti risultanti dalla osservazione della polare. Le espressioni differenziali riportate nell'ultima colonna furono calcolate colla formola consueta che nel caso attuale, pel valore assunto della latitudine $\varphi = 38° 09' 51'',7$ (latitudine geodetica) e pel valor medio della declinazione della polare $\delta_m = 88° 52' 32'',5$ diviene

$$\begin{aligned} da'' = &\{[9,57329] \cos t + [7,76143] \cos 2t\} d\alpha^s \\ &+ \{[0,10444] \operatorname{sen} t + [8,29258] \operatorname{sen} 2t\} d\delta'' \\ &- [8,29258] \operatorname{sen} t \, d\varphi'' \end{aligned}$$

dove i numeri fra parentesi quadre rappresentano i logaritmi decimali dei coefficienti che sostituiscono.

Data	Lembo	Gruppo	Azimut della mira	c_m	$c_m - c_p$	Espressioni differenziali		
1920								
Maggio 31	170°	I	171°52′56″,05	— 9″,3	— 4″,0	$da'' = -0{,}37\, d\alpha^s + 0{,}03\, d\delta'' - 0{,}00\, d\varphi''$		
		II	56,30	7,4	2,2	0,37	−0,06	0,00
	185	III	56,05	9,2	3,6	0,36	0,20	0,00
		IV	57,60	7,6	1,2	0,36	0,29	0,00
	200	V	55,90	8,8	3,0	0,31	0,67	+0,01
		VI	56,70	8,1	2,9	0,30	0,73	0,01
	215	VII	59,05	7,9	3,0	0,29	0,78	0,01
		VIII	55,20	9,3	2,9	0,28	0,83	0,01
Giugno 1	230	IX	57,90	11,4	2.4	$da'' = -0{,}37\, d\alpha^s - 0{,}07 d\delta'' - 0{,}00\, d\varphi''$		
		X	54,05	10,1	0,9	0,37	0,02	0,00
	245	XI	54,65	8,2	2,1	0,37	0,11	0,00
		XII	55,10	7,3	1,9	0,36	0,18	0,00
	260	XIII	59,95	10,9	1,0	0,33	0,59	0,01
		XIV	55,60	10,2	4,6	0,32	0,64	0,01
	275	XV	52,65	8,5	5,4	0,31	0,68	0,01
		XVI	56,50	7,9	1,8	0,30	0,73	0,01
	290	XVII	57,70	7,5	1,5	0,29	0,78	0,01
		XVIII	59,55	8,5	2,2	0,28	0,81	0,01
Giugno 5	305	XIX	53,75	9,5	2,4	$da'' = -0{,}37\, d\alpha^s + 0{,}14 d\delta'' - 0{,}00\, d\varphi''$		
		XX	56,05	8,9	1,9	0,37	+0,05	−0,01
	320	XXI	55,30	8,3	1,9	0,37	−0,02	0,00
		XXII	58,05	6,5	+0,3	0,37	0,10	0,00
	335	XXIII	57,00	7,5	— 1,4	0,37	0,17	0,00
		XXIV	55,65	7,8	2,0	0,36	0,25	0,00

Risulta come valore medio dell'azimut della mira osservato

$$171°\,52'\,56'',35 \pm 0'',37 \text{ (errore medio)}$$

e applicando le riduzioni in centro per la stazione e per la mira si ha come valore definitivo dell'*azimut astronomico della Martorana sull'orizzonte del M. Pellegrino*:

$$A = 171°\,53'\,52'',29 \pm 0'',37 \qquad \text{Epoca } 1920,\,42$$

$$dA'' = -0{,}34\, d\alpha^s - 0{,}35\, d\delta'' + 0{,}004\, d\varphi''\,.$$

L'azimut geodetico della Martorana sull'orizzonte del M. Pellegrino è

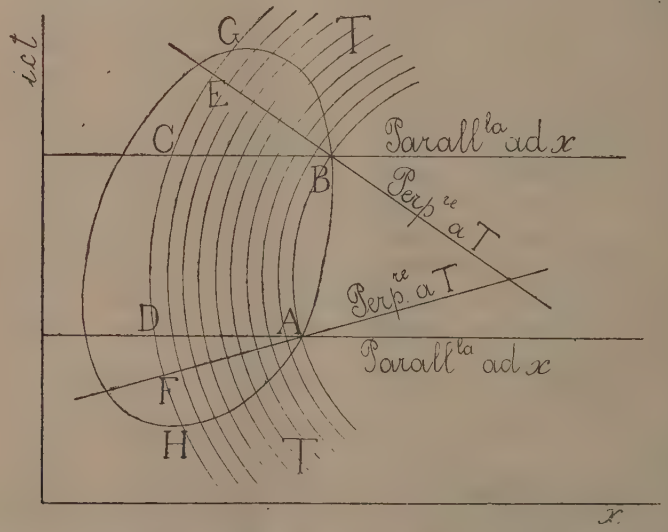
$$171°\,53'\,52'',77$$

e quindi

$$A_{geod.} - A_{astr.} = +\,0'',48$$

Relatività. — *Correzione di una grave discrepanza tra la teoria elettrodinamica e quella relativistica delle masse elettromagnetiche. Inerzia e peso dell'elettricità.* Nota II di Enrico Fermi, presentata del Corrisp. G. Armellini.

Per poter applicare il principio di Hamilton dobbiamo sottoporre le nostre variazioni all'ulteriore condizione di annullarsi sul contorno del campo quadridimensionale G di integrazione. Con tale condizione se applichiamo il sistema di variazione A il campo di integrazione si riduce a ABCD, poichè nei campi BGC, ADH i δx_i si annullano dovendo annullarsi sul contorno del campo, e quindi nei segmenti BG, AH ed aver valore costante per t



costante. Per la stessa ragione, se invece che il sistema di variazioni A adottiamo quello B, il campo di integrazione si riduce ad ABEF. È ora ben evidente che la variazione A è in contraddizione colla teoria della relatività poichè essa non ha carattere invariante nello spazio-tempo: prendendo a base lo spazio arbitrario x, y, z. La variazione B possiede invece il desiderato carattere invariante prendendo sempre a base lo spazio perpendicolare al tubo, ed è perciò certamente da preferire all'altra.

Indichiamo secondo l'opportunità con (t, x, y, z) o con (x_0, x_1, x_2, x_3) le coordinate di tempo e spazio e sia F_{ik} il campo elettromagnetico.

Il principio di Hamilton, che riassume le leggi meccaniche e quelle di Maxwell-Lorentz ci dice che (1):

La variazione dell'azione complessiva deve essere nulla per ogni variazione conforme ai vincoli e che si annulli sul contorno del campo di integrazione G. Nel nostro caso l'azione è semplicemente quella delle cariche elettriche, perchè le uniche quantità che facciamo variare sono le x_i.

Ponendo tale variazione $= 0$ troviamo l'equazione:

$$(1) \qquad \sum_{ik} \int\int d e \, \mathrm{F}_{ik} \, \delta x_i \, d x_k = 0$$

dove la prima integrazione è fatta sugli elementi di carica $d e$ del sistema, e la seconda lungo quegli archi della linea oraria descritta da $d e$ che sono contenuti nel campo G. Dobbiamo ora esaminare separatamente le conseguenze dei sistemi di variazioni A e B.

Conseguenze del sistema di variazioni A. In questo caso il campo di integrazione è ABCD; se t_1 e t_2 sono i tempi di A e B, osservando che i δx_i dipendono solo dal tempo e che $\delta t = 0$ si vede che (1) diventa:

$$\sum_{ik} \int_{t_1}^{t_2} d t \, \delta x_i \int d e \, \mathrm{F}_{ik} \frac{d x_k}{d t} = 0 \quad (i = 1, 2, 3), (k = 0, 1, 2, 3).$$

Siccome poi i $d x_i$ sono funzioni qualunque del tempo ne ricaviamo le tre equazioni:

$$\sum_{k} \int d e \, \mathrm{F}_{ik} \frac{d x_k}{d t} = 0$$

cioè se E ed H rappresentano le forze elettrica e magnetica:

$$\int \left\{ \mathrm{E}_x + \frac{1}{c} \left(\frac{d y}{d t} \mathrm{H}_z - \frac{d z}{d t} \mathrm{H}_y \right) \right\} d e = 0$$

e le due analoghe.

Se all'istante che si considera la velocità del sistema è nulla nel riferimento (t, x, y, z) le tre equazioni precedenti si riassumono nell'unica vettoriale:

$$(2) \qquad \int \mathrm{E} \, d e = 0 .$$

Nelle trattazioni ordinarie tale equazione si ammette a priori. L'abbiamo dedotta col principio di Hamilton per mostrare il difetto della sua origine. Osserviamo ora che E è la somma di una parte $\mathrm{E}^{(i)}$ dovuta al sistema stesso, e di una parte $\mathrm{E}^{(e)}$ dovuta a cause esterne. La (2) diventa perciò:

$$\int \mathrm{E}^{(i)} \, d e + \int \mathrm{E}^{(e)} \, d e = 0 .$$

(1) Weyl-Raum, Zeit, Materie, pag. 194 segg. Berlin, Springer; 1921.

D'altra parte sia il calcolo diretto, che la ben nota considerazione del momento elettromagnetico (1) mostrano che il primo integrale è $= -\frac{4}{3}\frac{u}{c^2}\boldsymbol{\Gamma}$, essendo $\boldsymbol{\Gamma}$ l'accelerazione. Il secondo integrale rappresenta invece la forza esterna totale F. Troviamo così:

$$\mathrm{F} = \frac{4}{3}\frac{u}{c^2}\boldsymbol{\Gamma},$$

che confrontato con l'equazione fondamentale della dinamica del punto, ci dice che la massa è $\frac{4}{3}\frac{u}{c^2}$

Conseguenze del sistema di variazioni B. In questo caso il campo di integrazione è ABEF. Pensiamolo diviso in infiniti strati infinitesimi, per mezzo di infinite sezioni normali del tubo. Per uno di essi ammettiamo poi che (t, x, y, z) sia il riferimento di quiete. Per esso sarà allora $\delta t = 0$, $\delta x, \delta y, \delta z$ costanti arbitrarie: $dx = dy = dz = 0$ perchè il riferimento è di quiete: $dt =$ spessore dello strato $= d\tau(1 - k \times \mathrm{P} - 0)$ se $\mathrm{P} - 0$ è il vettore con origine nel punto 0 dove una linea oraria L_0 generica ma fissata, incontra lo strato, e termine in P dove lo strato è incontrato dalla linea oraria descritta da de, e k rappresenta il vettore curvatura di L_0 nel punto 0. Il contributo del nostro strato all'integrale (1) diventa con ciò:

$$\int de\,(\mathrm{F}_{10}\,\delta x + \mathrm{F}_{20}\,\delta y + \mathrm{F}_{30}\,\delta z)\,(1 - k \times \mathrm{P} - 0)\,d\tau$$

se $\boldsymbol{\Gamma}$ è l'accelerazione si ha però $k = -\boldsymbol{\Gamma} : c^2$; osserviamo inoltre che nell'integrazione su de $\delta x, \delta y, \delta z, d\tau$ sono costanti; allora l'integrale precedente diventa:

$$-d\tau\left[\delta x \int \mathrm{E}_x\left(1 + \frac{\boldsymbol{\Gamma} \times \mathrm{P} - 0}{c^2}\right) de + \delta y \int \mathrm{E}_y\left(1 + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\boldsymbol{\Gamma} \times \mathrm{P} - 0}{c^2}\right) de + \delta z \int \mathrm{E}_z\left(1 + \frac{\boldsymbol{\Gamma} \times \mathrm{P} - 0}{c^2}\right) de\right].$$

Dovendo tale espressione annullarsi per tutti i possibili valori di δx, $\delta y, \delta z$ troviamo tre equazioni che si riassumono nell'unica vettoriale:

$$\int \mathrm{E}\left(1 + \frac{\boldsymbol{\Gamma} \times \mathrm{P} - 0}{c^2}\right) de = 0. \tag{3}$$

(1) Richardson, loc. cit.

Tale equazione sostituisce (2) e conduce come massa elettromagnetica al valore $u : c^2$. Poniamo, infatti, come sopra $E = E^{(i)} + E^{(e)}$ ed osserviamo che si ha ancora $\int E^{(i)}\, de = -\frac{4}{3}\frac{u}{c^2}\,\Gamma$. Troviamo:

$$\int E^{(e)}\, de + \int E^{(e)}\,\frac{\Gamma \times P - 0}{c^2}\, de - \frac{4}{3}\frac{u}{c^2}\,\Gamma + \int E^{(i)}\,\frac{\Gamma \times P - 0}{c^2}\, de = 0.$$

Di qui segue che $E^{(e)}$ è dell'ordine di grandezza (1) di Γ. Se trascuriamo i termini in Γ^2 possiamo sopprimere il secondo integrale; ponendo come sopra $F = \int E^{(e)}\, de$, si ha dunque:

$$F - \frac{4}{3}\frac{u}{c^2}\,\Gamma + \int E^{(i)}\,\frac{\Gamma \times P - 0}{c^2}\, de = 0. \qquad (4)$$

Per calcolare l'ultimo integrale osserviamo che $E^{(i)}$ è la somma della forza di Coulomb $= \int \frac{P - P'}{r^3}\, de'$ (dove P è il punto potenziato, P′ il punto potenziante di carica de' ed r la distanza PP′) e di una parte contenente Γ che darebbe termini in Γ^2, da trascurarsi. L'integrale in questione diventa dunque:

$$\frac{1}{c^2}\iint \frac{P - P'}{r^3}\,(\Gamma \times P - 0)\, de\, de'$$

oppure scambiando P con P′ e prendendo la semisomma dei valori ottenuti

$$\frac{1}{2c^2}\iint \frac{P - P'}{r^3}\,(\Gamma \times P - P')\, de\, de'$$

tale integrale si calcola subito nel caso della simmetria sferica (2) e risulta $= \frac{1}{3}\frac{u}{c^2}\,\Gamma$. Sostituendo in (4) troviamo dunque:

$$F = \frac{u}{c^2}\,\Gamma$$

cioè la massa elettromagnetica $= u \cdot c^2$.

(1) Propriamente il numero di cui si trascurano i quadrati è $\frac{\Gamma l}{c^2}$, essendo l la massima lunghezza che interviene nel problema.

(2) Basta perciò prender la media del suo termine generale per tutte le possibili orientazioni del segmento PP′, osservando che si ha:

$$\text{media di } (P - P')(\Gamma \times P - P') = \frac{1}{3}\,r^2\,\Gamma.$$

Matematica. — *Sulla durata delle oscillazioni di una sfera vibrante radialmente in un fluido.* Nota di ERNESTO LAURA, presentata dal Socio C. SOMIGLIANA.

1. In una Nota (1) pubblicata in questi Rendiconti, ho dimostrato che le vibrazioni semplici di una sfera vibrante radialmente in un fluido perfetto sono caratterizzate dalle equazioni:

$$u'' + \frac{2}{r}u' = \left(\frac{\lambda^2}{a^2} + \frac{2}{r^2}\right)u\,; \qquad 0 \leq r \leq R$$

$$\varrho a^2 \left[\frac{1}{R} + \frac{\lambda}{c}\right]u'(1) + \left[2\varrho\frac{a^2 - 2b^2}{R}\left(\frac{1}{R} + \frac{\lambda}{c}\right) + \varrho_1\lambda^2\right]u(1) = 0\,, \quad r = R$$

nelle quali: a, b sono le velocità di propagazione delle onde longitudinali, e trasversali nel vibratore, c è la velocità del suono nel fluido, ϱ è la densità della sfera, ϱ_1 quella del fluido. La parte reale e il coefficiente di i nell'espressione $e^{\lambda t}u$ dànno possibili spostamenti.

Si facciano le posizioni:

$$A = \frac{\varrho a^2}{R^2}\,;\; B = \frac{\varrho a^3}{cR^2}\,;\; h = 2\frac{a^2 - 2b^2}{a^2}\,;\; \alpha = \frac{\varrho_1 a^2}{R^2}\,;\; x = \frac{r}{R}$$

e si ponga λ in luogo di $\frac{\lambda R}{a}$. Il sistema cui soddisfanno le soluzioni semplici acquista la forma:

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} u'' + \dfrac{2}{x}u' = \left(\lambda^2 + \dfrac{2}{x^2}\right)u \quad , \quad 0 \leq x \leq 1 \\ (A + B\lambda)\,u'(1) + [h(A + B\lambda) + \alpha\lambda^2]\,u(1) = 0\,, \\ u(0) = 0\,. \end{cases}$$

L'ultima condizione deriva da ovvie considerazioni di continuità dello spostamento.

Le costanti A, B, h, α soddisfanno alle diseguaglianze:

$$A > 0 \qquad B > 0 \qquad \alpha \geq 0 \qquad h \gtrless -1\,.$$

(1) *Sopra le vibrazioni normali di un corpo elastico immerso in un fluido.* Rendiconti Acc. dei Lincei. Vol, XXI, serie V, 2° semestre, pag. 20 e seguenti.

Metterò questo sistema sotto la forma:

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} (x^2 u')' = (\lambda^2 x^2 + 2)\, u \quad ; \quad 0 \leq x \leq 1 \\ u'(1) + (h + \alpha l)\, u(1) = 0\,; \qquad u(0) = 0\,; \qquad l = \dfrac{\lambda^2}{A + B\lambda}\,. \end{cases}$$

Se una sfera ancora di raggio R e della stessa sostanza della precedente vibra in un fluido di densità ϱ_0, e poniamo $\alpha_1 = \dfrac{\varrho_1 a^2}{R^2}$, le sue vibrazioni semplici saranno caratterizzate dal nuovo sistema:

$$\text{(III)} \quad \begin{cases} (x^2 v')' = (\Lambda^2 x^2 + 2)\, v \\ v'(1) + (h + \alpha_1 L)\, v(1) = 0\,; \qquad v(0) = 0\,; \qquad L = \dfrac{\Lambda^2}{A + B\Lambda}\,. \end{cases}$$

Le soluzioni (λ, u) del sistema (II) corrispondano biunivocamente alle soluzioni (Λ, v) del sistema (III) per modo che quando α_1 tende ad α la soluzione (Λ, v) tenda alla (λ, u).

Dai sistemi (II) e (III) discende facilmente:

$$(v u' - v' u)_{x=1} = (\lambda^2 - \Lambda^2) \int_0^1 x^2 uv\, dx\,.$$

Usando poscia delle condizioni ai limiti si deduce ancora:

$$\text{(1)} \qquad (\alpha_1 L - \alpha l)\, u(1)\, v(1) = (\lambda^2 - \Lambda^2) \int_0^1 x^2 uv\, dx\,.$$

Ammesso che λ sia funzione derivabile di α, dalla (1), dividendo per $\lambda^2 - \Lambda^2$ e passando al limite per $\alpha_1 = \alpha$, si ottiene:

$$\frac{1}{2\lambda}\left[\frac{d\alpha}{d\lambda}\, l + \alpha \frac{dl}{d\lambda}\right] = -\frac{\int_0^1 x^2 u^2\, dx}{u(1)^2}\,.$$

Da questa infine discende:

$$\text{(2)} \qquad \frac{d\lambda}{d\alpha} = -\frac{l u(1)^2}{\alpha \dfrac{dl}{d\lambda}\, u(1)^2 + 2\lambda \displaystyle\int_0^1 x^2 u^2\, dx}\,.$$

Usiamo della (2) per ricavare il valore di $\dfrac{d\lambda}{d\alpha}$ per $\alpha = 0$. Se $\alpha = 0$ il sistema (II) diviene:

$$\text{(IV)} \qquad \begin{cases} (x^2 u')' = (\lambda^2 x^2 + 2)\, u\,, \qquad 0 \leq x \leq 1 \\ u'(1) + h\, u(1) = 0\,, \qquad u = 0\,, \end{cases}$$

sistema che caratterizza le vibrazioni radiali che dànno tensioni superficiali nulle. Gli autovalori λ, come le corrispondenti funzioni che soddisfanno al sistema (IV) sono imaginari puri. Poniamo allora

$$\lambda = i\,\lambda_0 \quad , \quad u = i\,u_0 ,$$

con λ_0, u_0 reali.

La (2) diviene allora:

$$\left.\frac{d\lambda}{d\alpha}\right|_{\alpha=0} = -\frac{\lambda_0\,u_0(1)^2}{2\int_0^1 x^2 u_0^2\,dx}\,\frac{B\lambda_0 + iA}{A^2 + B^2\lambda_0^2}. \tag{2}$$

Poniamo:

$$\lambda = -m + i\,n ,$$

n e λ_0 saranno dello stesso segno: supponiamo positivi. La (2) si scinde nelle relazioni:

$$\left.\frac{dm}{d\alpha}\right|_{\alpha=0} = \frac{\lambda_0^2 u_0(1)^2 B}{2\int_0^1 x^2 u_0^2\,dx\,(A^2 + B^2\lambda_0^2)}$$

$$\left.\frac{dn}{d\alpha}\right|_{\alpha=0} = -\frac{A\,\lambda_0\,u_0(1)^2}{2(A^2 + B^2\lambda_0^2)\int_0^1 x^2 u_0^2\,dx} .$$

Per α sufficientemente piccolo si ha dunque:

$$m > 0 \tag{3}$$

$$n(\alpha) < \lambda_0 = n(0) . \tag{4}$$

La (3) è caso particolare di un teorema generale già dimostrato (Cfr. Nota citata pag. 25). La (4) dà il teorema: *se* $\alpha = \dfrac{\varrho_1 a^2}{R^2}$ *è una quantità sufficientemente piccola, le durate delle oscillazioni della sfera vibrante radialmente nel fluido, sono maggiori delle corrispondenti oscillazioni della sfera stessa vibrante nel vuoto.*

Consegue poi, per α sufficientemente piccolo, la seguente espressione della frequenza della sfera vibrante nel fluido:

$$n(\alpha) = \lambda_0 - \frac{A\,\lambda_0\,u_0(1)^2}{2(A^2 + B^2\lambda_0^2)\int_0^1 x^2 u_0^2\,dx}\,\alpha .$$

In una successiva Nota estenderò il risultato ora ottenuto e quello (Cfr. la Nota citata al principio) relativo al segno della parte reale dei valori eccezionali λ ad una equazione autoaggiunta generica.

Fisica. — *Potere emissivo dell'argento in rapporto alla cristallizzazione* (1). Nota della dott. Marya Kahanowicz, presentata dal Socio M. Cantone.

Continuando lo studio del potere emissivo dei metalli ho notato che l'argento portato a 700° C. e poi raffreddato acquista un aspetto singolarmente splendente, il quale si conserva anche per parecchi mesi dopo il riscaldamento. A giudicare dalla curva di emissione (fig. 1) si deve trattare

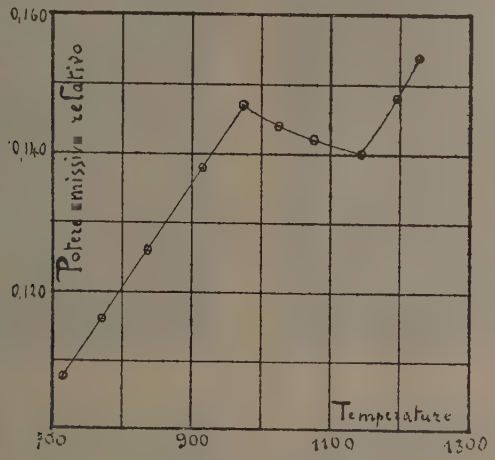


Fig. 1.

di una modificazione di struttura, poichè la trasformazione si compie con assorbimento di calore (2), come si può anche argomentare dai valori numerici.

Infatti, da misure eseguite col solito metodo (3) si ottiene per l'energia

(1) Lavoro eseguito nell' Istituto di Fisica sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) M. Kahanowicz, *Punti di trasformazione di alcuni metalli e leghe in rapporto al potere emissivo*. Reale Accademia Nazionale dei Lincei, vol. XXX, serie 5ª, 2° sem., fasc. 5°-6°, p. 178.

(3) M. Kahanowicz, *Potere emissivo di alcuni metalli ed ossidi*. Reale Accademia Nazionale dei Lincei, vol. XXX, serie 5ª, 2° sem., fasc. 3°-4°, p. 132.

irradiata il sistema di valori:

E	3.8	5.6	8.3	13.1	17.6	21.2	25.6	32.1	40.8	46.8
T	714.4	773.0	837.5	916.8	973.0	1023.0	1078.1	1143.9	1197.0	1227.0
$\frac{E}{CT^4}$ [1]	0.108	0.116	0.126	0.138	0.147	*0.144*	*0.142*	*0.140*	0.148	0.154 ,

dai quali si deduce una legge di emissione, fino a 700° C., simile a quella riscontrata per gli altri metalli (platino, oro, nichel) e che nel nostro relativo sistema di misure viene espressa da

$$E = 20{,}19 \times 10^{-15} T^{5.0},$$

dove E indica l'energia emessa dalla lamina alla temperatura assoluta T; da 700 a 900° C. circa si osserva una diminuzione del potere emissivo, dovuta alla sottrazione del calore per la trasformazione; verso 920° C. il potere emissivo riprende l'andamento crescente, ma con una legge diversa rispetto alle condizioni normali del metallo.

Una ricerca micrografica ha messo in evidenza che le modalità dell'emissione possono essere in rapporto colla cristallizzazione che si compie alle alte temperature, a partire dallo stato quasi amorfo dipendente dai processi meccanici di lavorazione. Sono state rilevate alcune fasi del fenomeno interessanti per la metallografia.

Il processo, a quanto pare, si compie nel modo seguente: la cristallizzazione si rivela in principio, verso 700° C., con un ammasso disordinato di piccoli granuli cristallini; cominciano però nello stesso tempo a percepirsi tracce di poligoni, indizio di una generale simmetria (fig. 2). Col crescere della temperatura queste linee poligonali diventano sempre più marcate; a 800° C. la lamina si presenta ricamata da tutta una rete cellulare (fig. 3). A 850° C. la rete poligonale appare completa, ed i granuli assumono una distribuzione filiforme, disponendosi addossati uno all'altro nel senso longitudinale (fig. 4), onde ad occhio nudo la lamina si presenta tutta striata. A 870° C., in corrispondenza al minimo nella curva di emissione, si nota un cambiamento radicale nell'edifizio cellulare: compaiono cristalli macroscopici, ben disegnati nei contorni, con configurazioni svariatissime (fig. 5). Con ciò la cristallizzazione è finita, poichè l'aumento di temperatura non porta ulteriormente alcuna modificazione nell'assetto cristallino (fig. 6), e solo il lavoro di disgregamento della fusione incipiente determina l'incurvamento delle regioni periferiche (fig. 7).

Le micrografie furono eseguite col microscopio metallografico di Koristka e coll'ingrandimento di 100 diametri.

[1] $C = 1.34 \times 10^{-10}$ rappresenta, nel nostro sistema di misure relative, la costante della legge di Stefan-Boltzmann.

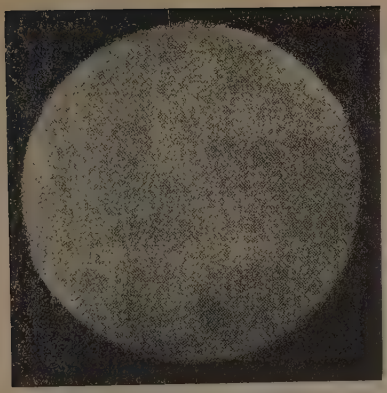


Fig. 2. 700° C.

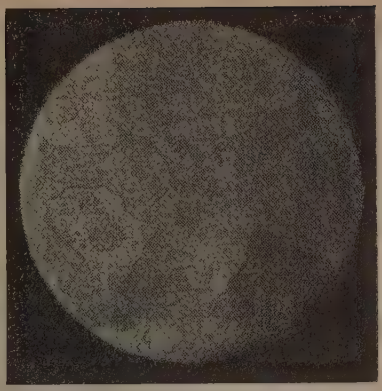


Fig. 3. 800° C.

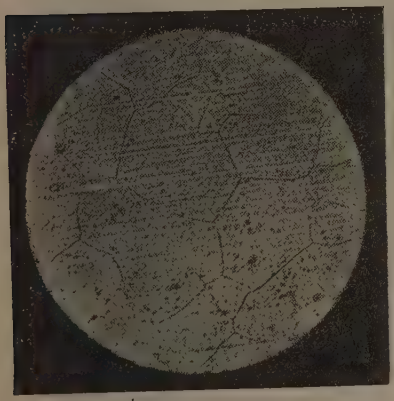


Fig. 4. 850° C.

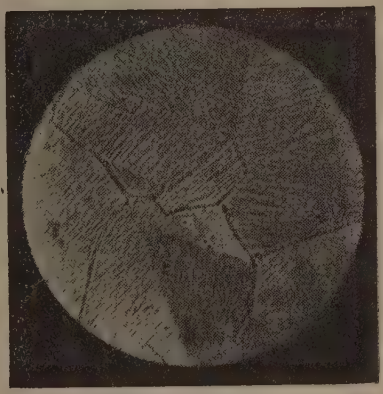


Fig. 5. 870° C.

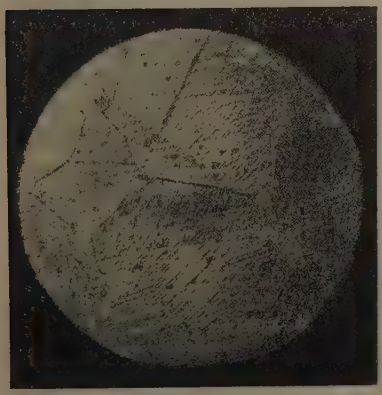


Fig. 6. 920° C.

Fig. 7. 958° C.

Fisica terrestre. — *Il terremoto di Caldarola (Marche) del 28 agosto 1921.* Nota di G. Agamennone, presentata dal Socio V. Cerulli.

1. Fin dalle prime ore del 28 agosto, una domenica piovosa, si cominciarono a sentire in Caldarola e paesi circonvicini molte scosse di varia intensità, che culminarono in una fortissima alle $11^h\frac{3}{4}$ e per la quale caddero parecchi camini, si riaprirono fenditure in moltissimi edifici e se ne verificarono anche delle nuove. Lo spavento fu grandissimo, specialmente nelle chiese affollate, essendo giorno di festa; ma se dopo questi scuotimenti il suolo avesse ripresa l'ordinaria stabilità, la popolazione si sarebbe ben presto quietata. Invece, il ripetersi di altre scosse, sebbene lievi, nei giorni successivi, ma con allarmante accentuazione, per numero ed intensità, tra il 6 e l'8 settembre, provocò un panico tale, che il sindaco di Caldarola si rivolse al R. Ufficio Centr. di Meteorologia e Geodinamica, affinchè fosse inviata colà una persona per studiare il fenomeno e calmare gli animi, così eccitati che numerose famiglie dormivano all'aperto in baracche improvvisate, o sotto tende militari, ed alcune persone si erano decise a lasciare la città. In seguito a ciò, il Ministero per l'Agricoltura, da cui dipende il predetto Ufficio, invitò lo scrivente a recarsi al più presto nella regione colpita. Giunto a Caldarola il 23 settembre, esaminai i danni, raccolsi notizie e non mancai dal visitare i paesi vicini e, in seguito, Sarnano, Camerino, Tolentino, Macerata, Osimo, Ancona, Foligno, Visso, Spoleto e Cerreto di Spoleto, sia per informazioni sul numero e l'entità delle scosse ivi segnalate, sia per l'eventuale funzionamento di strumenti sismici negli Osservatori esistenti in alcune fra dette località. Il 5 ottobre la mia missione era terminata, ed ora — in attesa che a suo tempo si possano pubblicare le numerose notizie da me raccolte insieme a quelle chieste dall'Ufficio anzidetto — credo opportuno di comunicare le principali conclusioni cui sono pervenuto.

2. Nessun dubbio che l'epicentro cada proprio in Caldarola (lat. 43° 8′,3 N.; long. 13° 13′,5 E. Gr.; altit. 250 m.) o sue immediate adiacenze, e che la forza ivi spiegata dalla principale scossa del 28 agosto abbia raggiunto il grado VII-VIII della *scala sismica* « Mercalli ». A pochi chilometri di distanza, l'intensità scese già al grado VI-VII e la relativa *isosista* passa approssimativamente per Belforte del Chienti (3^{km} N.N.E. Caldarola), Camporotondo (3^{km} E.), Cessapalombo (4^{km} S.E.), Montalto (4^{km} S.), Vestignano (3^{km} S.S.W.), Croce (2^{km} S.W.), Pievefavera (3^{km} W.), Borgiano

(3^{km} N.W.). L'area di questa isosista, supposta circolare e di $3^{km}\frac{1}{2}$ di raggio, ammonta a quasi 40 km². L'isosista V-VI, tocca Tolentino (9^{km} N.E.), San Ginesio (8^{km} S.E.), Paganico (frazione di Camerino, 9^{km} W.), e presenta una superficie quasi circolare di 9^{km} di raggio e di c. 250 km.² di estensione. L'isosista IV-V rasenta Pollenza (17^{km} N.E.), Sarnano (13^{km} S.E.), Pieve Bovigliana (14^{km} S.W.). Muccia (16^{km} W.S.W.), Camerino (13^{km} W.), e prendendo la media (15^{km}) per il raggio dell'area racchiusa, si arriva ad una superficie di c. 700 km². L'isosista III IV passa approssimativamente per Cingoli (26^{km} N.). Appignano (27^{km} N.N.E.), Macerata e Pausula (26^{km} N.E), S. Vittoria al M. (27^{km} S.E.), Serravalle di Ch. (25^{km} W.S.W.), e racchiude un'area presso a poco circolare di c. 25^{km} di raggio e 2000 km² di estensione. Infine, l'isosista II-III si estende fino a Fermo (40^{km} E), Cerreto di Spoleto (45^{km} S.S.W.), Foligno (40^{km} S.W.), Fiuminata Cast. (25^{km} W.), Fabriano (32^{km} N.W.). Ammettendo 40 km. pel raggio medio di questa isosista, supposta circolare, si arriverebbe ad una superficie di c. 5000 km², ciò che dimostra come lo scuotimento abbia avuta una limitatissima propagazione, tanto da non essere stato percepito neppure sul litorale Adriatico, e fa giustamente pensare alla poca profondità del focolare sismico.

Però, le onde sismiche, ancor più affievolite, si propagarono a maggiori distanze, traversando l'Appennino e perturbando i sismografi del R. Osservatorio Geod. di Rocca di Papa a ben 165^{km} in direzione S.S.W. Disgraziatamente non esisteva, o non era in azione, o funzionava male qualche strumento sismico in alcuni osservatorî delle Marche, dell'Umbria e degli Abruzzi, e pare che il passaggio delle onde sismiche sia passato inosservato agli strumenti dell'Osservatorio Xim. di Firenze (170^{km} N.W.), stando almeno a quel Bollettino sismico.

3. Oltre alla principale scossa del 28 agosto, registrata a Rocca di Papa con notevole sismogramma cominciato a $11^h45^m27^s$, ne furono registrate altre cinque e precisamente: una lievissima a $6^h33^m33^s$, una lieve a $6^h36^m30^s$, una mediocre a $11^h32^m5^s$, altra lievissima a $11^h48^m31^s$ e lieve a $13^h49^m2^s$. Evidentemente si tratta della ripercussione delle scosse più notevoli a Caldarola e dintorni e che furono segnalate, più o meno lievi, fino a una trentina di chilometri. Alla notevole replica delle 13^h49^m c. — per la quale crollò una casa fatiscente a Sarnano, fortunatamente già sgombrata dopo la forte scossa precedente delle $11^h\frac{3}{4}$ — ne seguirono altre poche e piuttosto lievi fino al 6 settembre; ma alla sera di questo giorno crebbero per numero ed intensità fino verso le ore 12 del giorno 8 e, nuovamente, nei giorni 20 e 21, e tra le altre se n'ebbe una sensibilissima a $0^h\frac{1}{4}$ c. del 21 settembre, segnalata fino a Foligno e forse anche a Cerreto di Spoleto (45 km.). Dopo nuove accentuazioni il 25 e 26 settembre, e il 1° e 5 ottobre, le scosse cessarono a Caldarola a partire dal 6 successivo, e poi non si ebbero che quattro lievi scosse il 2, 3, 20 e 26 novembre nel vicino

Camporotondo (1). È singolare che nessuna delle numerose repliche, anche abbastanza forti, del settembre ed ottobre, sia stata registrata a Rocca di Papa; e da ciò potrebbe forse arguirsi o che la loro intensità sia stata esagerata, a causa degli animi eccitati, e che perciò sia rimasta ben al di sotto in confronto delle scosse del 28 agosto, o che il focolare sismico siasi, in seguito, reso più superficiale in confronto di quello che produsse le prime e forti scosse del 28 agosto, una quindicina, le quali, quasi tutte, si estesero a notevoli distanze.

Tanto a Caldarola, quanto nei villaggi vicini, le scosse erano sussultorie e a tonfo, come se fossero prodotte da mine sotterranee, ed erano precedute o accompagnate da boato, paragonato in alcune località a colpo di cannone ed in altre a folata di vento. Sovente si udivano i boati senza scosse e in taluni giorni quest'ultime erano avvertite in gran numero da persone attente. Così a Borgiano si contarono, il 20 settembre, una trentina di scosse; ed in certi momenti il suolo sembrava in continua trepidazione in accordo con osservazioni consimili fatte a Pievefavera, dove verso le $2^h\frac{1}{2}$ dello stesso giorno, si percepirono continue scosse leggiere, o piuttosto rombi, per quasi mezz'ora.

4. Da speciale mia inchiesta è risultato che questo periodo sismico, annunciatosi così rudemente il 28 agosto, era già cominciato, in verità, quasi un mese prima. Così, a Borgiano, ricordano una sensibile scossa il 1° agosto, altra il 3, altre sei scosse il 5 e una più forte a 1^h del 6 agosto, la quale potrebbe essere la stessa sentita a Montalto a $0^h\frac{1}{2}$ del 5, con tali riferimenti di circostanze, da far ritenere più sicura quest'ultima data. Oltre a ciò, a Montalto, era stata avvertita qualche lieve scossa insieme a qualche boato, anche alcuni giorni prima del 28 agosto; sicchè è probabile che si tratti di prodromi delle scosse cominciate in detto giorno e causate forse da successivi cedimenti, assestamenti o scorrimenti di strati verso una nuova posizione di riposo, e tutto ciò a profondità relativamente tenue, e probabilmente in seguito al lavorìo incessante di acque sotterranee, provenienti anche da infiltrazioni di quelle del fiume Chienti e del suo affluente T. Fiastrone, presso la cui confluenza trovasi appunto Caldarola sopra uno stretto lembo di *quaternario antico* (sabbie, ghiaie, argille) racchiuso fra terreni miocenici, e perciò in cattive condizioni di stabilità dei suoi edifici.

Anche le sue frazioni Croce e Vestignano si trovano sul *quaternario antico*, Belforte sul Chienti sta sopra un lembo isolato dello stesso terreno poggiante sul *miocene*, Camporotondo è edificato sul *pliocene* e Montalto su schisti argillosi.

(1) Ringrazio il sig. maestro C. Salvi, direttore delle scuole di Caldarola, per aver presa nota delle numerose repliche, e così pure tutte le altre persone, da cui cortesemente ebbi informazioni nella mia visita alle varie località.

5. Che Caldarola con i suoi dintorni sia una località assai soggetta a terremoti, lo si può arguire facilmente dalle numerose catene che si vedono applicate a molti fabbricati, soprattutto di vecchia costruzione; e vi è grande probabilità che la maggior parte delle lesioni prodotte dal recente *periodo sismico*, siano quelle stesse causate da precedenti moti tellurici e poi, come quasi sempre avviene, nascoste alla vista da riparazioni superficiali e di poca spesa. Oltracciò, i maggiori danni verificatisi a Caldarola e in alcune sue frazioni — per fortuna senza alcuna vittima — si riscontrano generalmente in edifici in cattive condizioni statiche o per costruzione difettosa, o per vetustà, o per malfatte o insufficienti riparazioni dopo precedenti scosse, tanto che non di rado gli edifici crollano anche senza le medesime, come a sazietà è stato sempre ripetuto nelle relazioni scientifiche sopra le catastrofi sismiche così frequenti in Italia. Non è quindi mai abbastanza da deplorare l'incuria colpevole delle autorità comunali le quali, interessandosi soltanto dell'aspetto estetico degli edifici pubblici e privati, non si preoccupano della loro solidità e talora neppure di quelli notoriamente malsicuri che dovrebbero con rigore esser fatti sgombrare, quando non si potesse o volesse ripararli a regola d'arte.

6. In quanto ai terremoti che nel passato hanno danneggiato Caldarola, troppo lungo sarebbe il volerli qui ricordare, e perciò mi limito ai più recenti. Il Baratta nel suo studio sulla distribuzione topografica dei terremoti italiani, a proposito di Caldarola dice che nei suoi pressi trovasi un focolare, la cui attività si estrinseca con frequenti scuotimenti oltremodo localizzati, e cita quelli del novembre 1871, del 14 gennaio 1889 e del 19 dicembre 1894.

Il 22 novembre 1871 cominciarono frequenti scosse, fino a 15-20 in ogni notte, ad intervalli regolari e quasi ad ore fisse; e di questo *periodo sismico* serbano ancora viva memoria alcuni abitanti di Caldarola e paesi vicini. Nel Notiziario sismico pubblicato dal R. Ufficio Centr. di Met. e Geod. trovo per il 14 gennaio 1889 una scossa sussultoria, seguìta da altra minore, avvertita da moltissimi; ma non è affatto sicuro che l'epicentro sia stato a Caldarola. L'altra scossa ivi sentita con moderata intensità il 19 dicembre 1894, fu certamente il contraccolpo d'un movimento sismico che da Osimo e Cingoli al N. si estese fino a Sarnano e S. Vittoria al M. al S. con probabile epicentro presso Montegiorgio (Fermo).

È da ricordare altresì l'importante scossa di terremoto del 12 marzo 1873, studiata in modo particolare dal Serpieri e riesaminata dal Baratta, la quale riuscì rovinosa a Camerino, Fabriano e S. Ginesio ed ebbe sì grande estensione da essere ben avvertita lungo la costa Dalmata e segnalata perfino in qualche località del Piemonte e della Calabria! Poichè Caldarola si trova tra Camerino e S. Ginesio e tra Fabriano e S. Ginesio, e fu pur essa danneggiata, viene giustamente il sospetto che anche i *periodi sismici* del 1871 e del 1921 possano essere dovuti ad un lieve risveglio dello stesso focolare del 1873.

7. Indubbiamente questa parte delle Marche è molto esposta ai terremoti generati da parecchi centri sismici, a poca distanza l'uno dall'altro; ma è assai difficile determinarne anche adesso l'esatta posizione in base delle poche e bene spesso vaghe notizie che sogliono pervenire al R. Ufficio Centr. di Met. e Geod. coll'attuale insufficientissima rete di punti d'osservazione. Affinchè il servizio sismico procedesse bene, occorrerebbero numerosi e zelanti corrispondenti, come pure sarebbe necessario in alcuni Osservatori, opportunamente scelti, il funzionamento di appropriati sismografi, le cui indicazioni integrassero e all'occorrenza rettificassero le notizie provenienti dalle località colpite dal terremoto; e quando fossero meno scarsi questi mezzi d'investigazione, aumenterebbe certamente la probabilità di scoprire le leggi, ancora tanto oscure e misteriose, che regolano i fenomeni sismici.

Chimica. — *Iodo-derivati pirrolici* [1]. Nota di Antonio Pieroni, presentata del Socio A. Angeli.

L'importanza dell'argomento e più ancora la grande attività che attorno ad esso vanno svolgendo molti sperimentatori rendono opportuno la pubblicazione di queste mie ricerche, sebbene non completamente ultimate.

Dopo la preparazione del iodolo per opera di G. Ciamician e Silber, non risulta che siano stati ottenuti altri derivati iodurati del pirrolo. Le ricerche successive vennero limitate ai prodotti di decomposizione che lo iodolo fornisce per effetto del riscaldamento: gli autori citati [2] osservarono che evaporando una soluzione alcoolica di iodolo a b. m. sino a secchezza si aveva sviluppo di vapori di iodo, mentre rimaneva come residuo una massa carboniosa. H. Pauly ed E. Waltzinger [3] trovarono che per riscaldamento lo iodolo si decompone perdendo iodo, ammoniaca e lasciando un residuo nero che contiene ancora il 19.7 % di azoto.

Già in una mia prececente pubblicazione [4] osservai che l'ossidipirrile reagisce con iodo e potassa caustica per dare un prodotto grigio che a 163° si decompone liberando iodo. Non studiai ulteriormente questo prodotto poichè l'ottenni con rendimento molto scarso; il fatto però di ottenerlo mi indusse alla facile previsione che la iodurazione con ipoiodito alcalino, dei

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica, R. Istituto di studî superiori, Firenze.

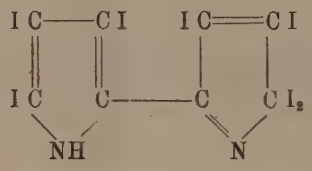
(2) B. XV, 2583.

(3) B. 46, 3132.

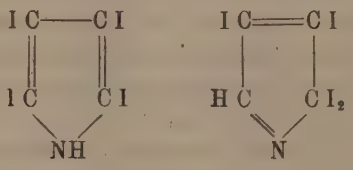
(4) Loc. cit. XXX, 317.

composti pirrolici, poteva essere generalizzata. Infatti trovai che l'acido α pirrolcarbonico, l'acetil, il benzoilpirrolo gli acidi α e β indolcarbonici, i soli per ora sperimentati, reagiscono tutti in soluzione acquosa alcalina con iodo e potassa caustica, dando composti che per brevità tralascio ora di descrivere.

I prodotti iodurati che si formano in ogni singola reazione sono certamente più di uno e la separazione di essi non è tanto semplice e sicura. Osservai però che, sia partendo dal pirrolo come dall'acido α-pirrolcarbonico, ed operando in soluzione acquosa in presenza di un eccesso di alcali e della quantità voluta di iodio in ioduro di potassio, si ottengono gli stessi prodotti e di preferenza, iodolo ed un'altra combinazione alla quale per la determinazione del peso molecolare e per gli altri dati analitici corrisponderebbe la formula



la cui formazione si può spiegare ammettendo che lo iodolo in soluzione alcalina esiste nelle due forme tantomere dalle quali



per eliminazione di H I, mediante la potassa si giunge alla combinazione sopra scritta. Se non che la stessa combinazione era prevedibile si dovesse ottenere anche sciogliendo lo iodolo in potassa caustica; la previsione venne confermata dall'esperienza. Gr. 10 di iodolo (della Ditta Kalle) purificati dal benzolo vengono, finamente macinati, sospesi in cc. 50 di acqua ed addizionati di gr. 28 di potassa caustica Kahlbaum, sciolti in 50 cc. di acqua, si agita energicamente scaldando per alcuni secondi a circa 40° (lo stesso avviene se si lascia il tutto a sè a temperatura ambiente per 12 ore). Si nota un ingiallimento sensibile del liquido e la formazione di una polvere azzurro scura che talvolta assume in un primo tempo l'aspetto di una massa densa e pastosa. (Eccedendo nella potassa od operando a temperatura anche di poco superiore ai 40° od a temperatura più alta con altre basi più deboli come p. e. la piridina, si ottengono in prevalenza polveri di color bruno

o nero). Si filtra, si lava con acqua la polvere raccolta sul filtro, sino a reazione neutra, il filtrato si acidifica con acido acetico con che si ottiene una quantità sensibile di iodo libero ed un abbondante precipitato grigio-giallo che si raccoglie sul filtro, si lava abbondantemente con acqua, si secca a 40° circa su b. m. il precipitato secco odora sensibilmente di iodoformio, si fa cristallizzare più volte dal benzolo e così si ottengono dei begli aghi argentei, che scaldati incominciano a svolgere vapori violetti a 166° per decomporsi energicamente a 173°.

Seccati in stufa per 15′ a 80° all'analisi:

I gr. 0.1672 diedero gr. 0.0576 di CO_2 e gr. 0.0058 di H_2O

II gr. 0.1023 » gr. 0.0350 » CO_2 e gr. 0.0049 di H_2O

III gr. 0.1806 » gr. 0.2926 » AgI (Carins)

IV gr. 0.1979 » gr. 0.3217 » AgI »

Calcolato per $C_8HN_3I_7$		Trovato			
		I	II	III	IV
C %	9.47	9.37	9.33		
H %	0.10	0.38	0.53		
I %	87.66			87.54	87.82

gr. 0.2407 di sostanza sciolti in gr. 20.00 di acido acetico glaciale diedero un abbassamento di 0°045 a cui corrisponde un peso molecolare di 1043 mentre il calcolato è di 1013.44.

La polvere azzurro nera rimasta sul filtro, che è senza dubbio un prodotto di condensazione e di deiodurazione dell'iodolo, seccata, estratta con etere, lascia come residuo una bella sostanza contenente iodo, che dai caratteri fisici risulta simile all'indigotina ed è oggetto di ulteriori ricerche.

Devo inoltre accennare che, tanto l'iodolo, quanto l'eptaiododipirrile, reagiscono in soluzione alcalina con i sali di diazonio e con la p-bromofenilazossicarbonammide, reazioni queste che mi daranno modo di ricontrollare la costituzione dei nuovi derivati pirrolici, ed ancora che per riduzione, del iodolo e dell'eptaiodipirrile, tanto in ambiente neutro quanto alcalino, si ottiene un prodotto oleoso i cui vapori arrossano il fuscello d'abete bagnato di acido cloridrico, ma che perde iodo per trasformarsi in una polvere nera insolubile nei comuni solventi e contenente iodo.

Comunico questi dati con tutto il riserbo e allo scopo di poter proseguire indisturbato le mie ricerche.

Chimica — *Sui borati. Sistema* $(NH_4)_2O$ — B_2O_3 — H_2O (*a* 45° *e a* 90°) [1]. Nota VI di Umberto Sborgi e Lelio Ferri, presentata dal Socio R. Nasini [2].

Lo studio di questo sistema ci sembrò che dovesse essere esteso a varie temperature, superiori ai 30°, perchè mentre a 0°, a 10° e a 30° erano stati trovati come composti stabili solo i borati 1-5-8 e 1-2-4, a 60° era stato trovato anche un borato della composizione 1-4-6. Le ricerche eseguite precedentemente alle presenti sono state descritte in questi Rendiconti [3], e rimandiamo ad esse per quanto riguarda i metodi analitici e i dispositivi sperimentali generali. Di qualche particolare artificio che si è dovuto usare per queste ricerche a 45° e a 90° diremo nel corso di questa Nota.

Come risulta dalla seguente Tabella I, a 45° si è trovato, oltre i composti 1-5-8 e 1-2-4, il composto 1-4-6 già riscontrato a 60°. L'individuazione di questo composto, a 45°, è stata dapprima assai difficile. Pure avendosi sicuramente una curva di solubilità intermedia tra quella dell'1-5-8 e quella dell'1-2-4, il fascio delle linee di coniugazione non convergeva dapprima decisamente in un punto: si poteva pensare tanto a un composto del tipo 1-3, che ad uno del tipo 1-4. Anche preparando miscugli tali che rimanessero per il corpo di fondo quantità da dare, o l'1-3 o l'1-4, anche agitando fortemente e tenendo in termostato per tempi assai lunghi, i resultati rimanevano incerti. È noto che i borati persistono talvolta lunghissimamente in condizione di metastabilità [4]. Potremmo risolvere la questione solo scaldando prima a una temperatura più elevata (verso 60°) e poi portando il miscuglio in termostato a 45° per un tempo sufficiente. Allora il fascio delle linee convergeva nettamente nel punto 1-4-6.

I resultati ottenuti sono raccolti nella seguente Tabella I ed espressi poi nel diagramma I.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Presentata nella seduta del 5 marzo 1922.

(3) Vedi vol. XXX, serie 5ª, 2° sem., pag. 189. Nella nota 3 a pie' di pagina 189 sono riportate le indicazioni di tutte le note precedenti.

(4) Confr. Van't Hoff, *Untersuchung. über die Bildungsverhältn. der Ozean. Salzablag.* Leipzig, 1912, n. XXVII, pag. 204.

TABELLA I — Temperatura 45°.

N. d'ordine	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	Composizione della soluzione			Composizione del resto			Corpi di fondo
			$(NH_4)_2O$ %	B_2O_3 %	H_2O %	$(NH_4)_2O$ %	B_2O_3 %	H_2O %	
		mu							
1	$H_3BO_3 + H_2O$	19	—	5.27	94.73	—	—	—	H_3BO_3
2	»	21	—	5.31	94.69	—	—	—	»
3	H_3BO_3 + 1-5-8 + H_2O	26	0.46	7.75	91.79	0.12	39.61	60.27	»
4	»	31	0.98	9 41	89.61	0.37	36.47	63.16	»
5	»	4	1.05	10.60	88.35	4.29	47.46	48.25	H_3BO_3 + (1-5-8)
6	»	4	1.04	10.59	88.37	4.29	47.46	48.25	»
7	»	50	1.05	10.60	88.35	3.42	44.75	51.83	»
8	1-5-8 + H_2O	12	1.65	11.17	87.18	—	—	—	1-5-8
9	»	8	1.64	11.10	87.26	—	—	—	»
10	1-5-8 + 1-2-4 + H_2O	16	2.46	13.15	84.39	7.03	45.50	47.47	»
11	»	10	3.39	15.82	80.79	5.42	31 96	62.62	»
12	»	14	3.40	15.84	80 76	5.01	29.00	65.99	»
13	»	15	3.57	16.38	80 05	7.03	43.29	49.68	(1-5-8) + (1-4-6)
14	»	25	3.60	16.61	79 79	8.25	40.55	51.20	»
15	»	27	3 60	16.61	79.79	8.27	40.31	51.42	»
16	»	24	4.18	17.12	78.70	6.90	34.27	58.83	1-4-6
17	»	26	4.19	17.10	78,71	6.90	34.18	58.92	»
18	»	11	4.35	17.27	78.38	7.61	34.34	58.05	»
19	»	14	4.30	17.31	78.39	7.92	41.09	50.99	»
20	»	15	4.32	17.21	78.47	—	—	—	»
21	»	18	4.18	16 99	78.83	7.68	34.91	57.41	»
22	»	24	4.57	17.59	77.84	8.29	38.44	53.27	»
23	»	19	4.60	17 80	77.60	7.41	36.51	56.08	»
24	»	23	4.59	17.81	77.60	7.35	36.48	56.17	»
25	»	27	4.59	17.85	77.56	—	—	—	»
26	»	14	4.96	18.44	76.60	8.35	36.92	54.73	»
27	»	32	4.99	18.59	76.42	7.92	34.44	58.64	»
28	»	40	4.99	18.57	76.44	7.91	34.45	57.64	»
29	»	18	5.45	19.30	75.25	7.60	35.03	57.37	»
30	»	23	5.45	19.27	75.28	7.60	35.02	57.38	»
31	»	6	5.55	19.54	74.91	9.43	39.46	60.11	»
32	»	27	5.58	19.90	74.52	10.19	37.55	52.26	»
33	»	24	5.58	19.82	74.60	10.49	39.59	49.92	1-4-6 + 1-2-4
34	»	16	5.59	19.82	74 59	9.53	37.80	52.67	»
35	»	6	5.41	19.10	75.49	14.68	41.43	43.89	1-2-4
36	»	14	5.18	16.84	77.98	15.12	41.03	43.85	»
37	1-2-4 + H_2O	17	4 98	13.43	81.59	—	—	—	»
38	1-2-4 + NH_4OH + H_2O	20	5.38	10.42	81.20	12.70	32.08	55.22	»
39	»	22	5.57	9.72	84.71	13.05	32.10	54.85	»
40	»	18	6 10	8.77	85.13	13.60	33.26	53.14	»
41	»	16	10.17	5.91	83.92	17.05	39.02	43.93	»
42	»	18	13.24	4.61	82.15	18.28	42.00	39.72	»
43	»	16	13.86	4.51	81.63	18.20	39.60	42.20	»
44	»	16	30.84	1.61	67.55	22.66	40.59	36.75	»

Per maggior chiarezza, nella figura è riportatata solo la porzione di triangolo che contiene le curve di solubilità: vi è indicata la direzione dei fasci delle linee di coniugazione che convergono rispettivamente verso i punti rappresentativi di H_3BO_3 , 1–5–8 , 1–4–6 , 1–2–4: *ab* è la curva di solubilità di H_3BO_3, *bc* quella dell' 1–5–8, *cd* quella dell' 1–4–6, *de* quella dell' 1–2–4.

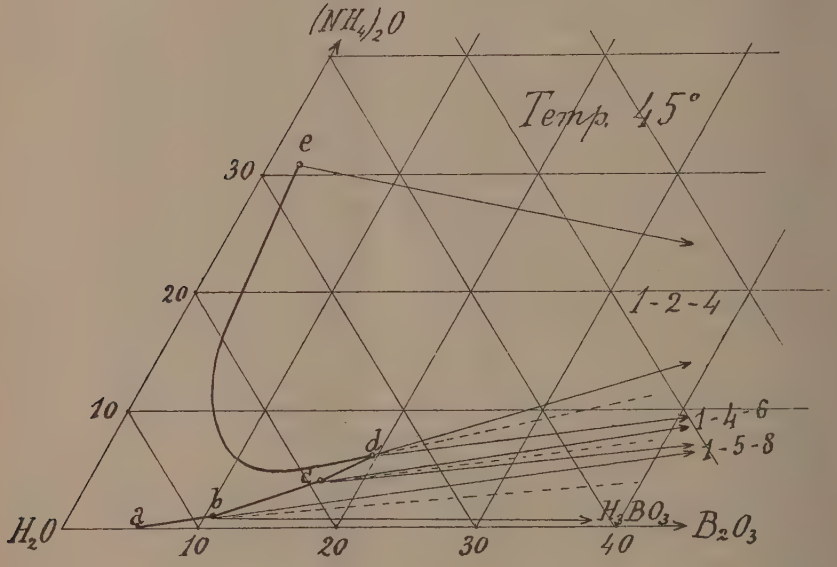


Fig. 1.

Come già si vede nella figura qui riportata e come meglio si vedrebbe dal triangolo completo, cioè là dove si avessero anche i punti rappresentativi di 1–5–8, 1–4–6 e 1–2–4, il primo e l'ultimo di questi composti esistono inalterati in presenza di acqua pura: l' 1–4–6 no, vale a dire che le soluzioni delle quali esso si trova in presenza contengono sempre un eccesso di $(NH_4)_2O$ in confronto a quello rispondente al rapporto 1-4. Questo si ricava dal diagramma coi soliti mezzi grafici. E questo dà anche la più probabile spiegazione di come sia stata da taluni affermata — con riserva — l'esistenza di questo composto e da altri senz'altro negata (1). Come apparisce dai resul-

(1) Confr. Gmelin Kraut's Handbuch der Anorg. Chem , 7ª Aufl. (1911), Band I. Abt. 3, pag. 441.

tati da noi ottenuti, il composto 1–4–6 esiste solo a temperatura superiore a quella ambiente e per particolari concentrazioni dei componenti. È molto verosimile che il composto sia stato talvolta ottenuto da qualche sperimentatore, ma poi il lavaggio con acqua fredda abbia operato una decomposizione più o meno profonda, sicchè in ultimo si sia avuto, per l'analisi, un miscuglio di borati di composizione assai vicina a 1–4–6. Torneremo su questo punto quando discuteremo in una prossima nota i risultati complessivi ottenuti nello studio di questo sistema.

*
* *

A 90° le esperienze si facevano assai più difficili. Qui si aveva, dai miscugli posti a reagire, un forte sviluppo di ammoniaca e operando in recipiente chiuso, come era necessario, si potevano avere poi nella presa del campione variazioni notevoli nel contenuto in ammoniaca della soluzione. Per questo trovammo adatto di operare così: ponevamo i miscugli delle sostanze in un palloncino piccolo e resistente, e, nel collo del palloncino, attraverso a un tappo fortemente assicurato ad esso, ponevamo un tubo munito in basso di un filtro di tela e in alto, nella parte sporgente dal tappo, un tubo di gomma chiuso da una pinza. Dopo tenuto in termostato per un tempo sufficiente, affondavamo il tubo di vetro nella soluzione: innestavamo nel tubo di gomma la pipetta preriscaldata e, aprendo la pinza, facevamo salire il liquido che quasi subito cristallizzava completamente (talvolta avevamo soprafusione per un tempo assai lungo). Così, ed usando poi anche altri artifici che l'esperienza di mano in mano ci dettava, abbiamo potuto stabilire con sicurezza le varie curve fino a quelle ad alto contenuto in ammoniaca dove le difficoltà si facevano naturalmente maggiori. Nella Tabella II e nel diagramma II si hanno i risultati ottenuti.

TABELLA II — Temperatura 90°.

N. d'ordine	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	Composizione della soluzione			Composizione del resto			Corpi di fondo
			$(NH_4)_2O$ %	B_2O_3 %	H_2O %	$(NH_4)_2O$ %	B_2O_3 %	H_2O %	
		ore							
1	$H_3BO_3 + H_2O$	8	—	13.51	86.49	—	—	—	H_3BO_3
2	»	10	—	13.50	86.50	—	—	—	»
3	H_3BO_3 + 1-5-8 + H_2O	18	2.47	25.28	72.25	4.72	47.98	47.30	H_3BO_3 + 1-5-8
4	»	12	2.45	24.20	73.35	5.38	45.28	49.34	»
5	»	9	2.42	25.01	72.57	6.35	47.95	45.70	»
6	1-5-8 + H_2O	8	3.93	26.36	69.71	—	—	—	1-5-8
7	1-5-8 + 1-2-4 + H_2O	10	5.81	31.01	63.18	7.93	51.48	40.59	»
8	»	6	5.87	31.52	62 61	8.08	45.63	46.29	»
9	»	9	6.10	31.51	62 39	8.81	49.52	41.67	1-5-8 + 1-4-6
10	»	13	6.11	31.50	62.39	8.31	53.48	38.21	»
11	»	8	6.31	31.75	61.94	9.01	48.00	42.99	1-4-6
12	»	8	6.69	31.40	61.91	9.68	45.21	45.11	»
13	»	5	6.81	31.90	61.29	9.02	48.07	42.91	»
14	»	48	6.89	32.40	60.71		—	—	»
15	»	5	7.22	31.88	60.90	9.47	44.11	46.42	»
16	»	8	7.42	33.18	59.40	9.58	42.96	47.46	»
17	»	6	8.10	32 75	59.15	10.22	45 51	44.27	»
18	»	8	8.64	36.60	54.76	10.19	45.91	43.90	»
19	»	4	9 51	35 92	54.57	10.25	56.55	33.20	»
20	»	20	10.39	37.41	52.20	12.45	58.90	28 65	»
21	»	18	11.38	38.32	50 30	11.67	50.22	38.11	»
22	»	7	12.02	39 61	48.37	12.08	55.38	32.54	»
23	»	12	12.00	39.71	48.29	11.50	52.00	36.50	»
24	»	6	12.42	39 99	47.59	12.54	45.44	42.02	1-4-6 + 1-2-4
25	»	6	12.62	40.12	47.26	13.76	44.72	41.52	»
26	»	14	12.80	40.65	46.55	15.70	50.31	33 99	»
27	»	7	13.11	39.39	47 50	15.56	47.79	36.65	»
28	1-2-4 + H_2O	8	14.28	38.43	47.29	—	—	—	1-2-4
29	1-2-4 + NH_4OH + H_2O	9	14.27	34.61	51.12	17.01	44.98	38.01	»
30	»	9	14 27	—	—	17.20	48.02	34.78	»
31	»	7	15.50	30.61	53.89	17.80	42.90	39.30	»
32	»	10	16.80	26.52	56.68	18 31	44.38	37.31	»
33	»	8	17.54	25.72	56.74	19.10	46.02	34.88	»

Anche qui, oltre l'1-5-8 e l'1-2-4 si ha il composto 1-4-6 e anche qui i due primi borati sono stabili in presenza di acqua pura. L'1-4-6 invece si decompone cosicchè questo borato, attraverso tutto il campo della sua esistenza, è stabile solo in presenza di soluzioni contenenti un eccesso di ammoniaca.

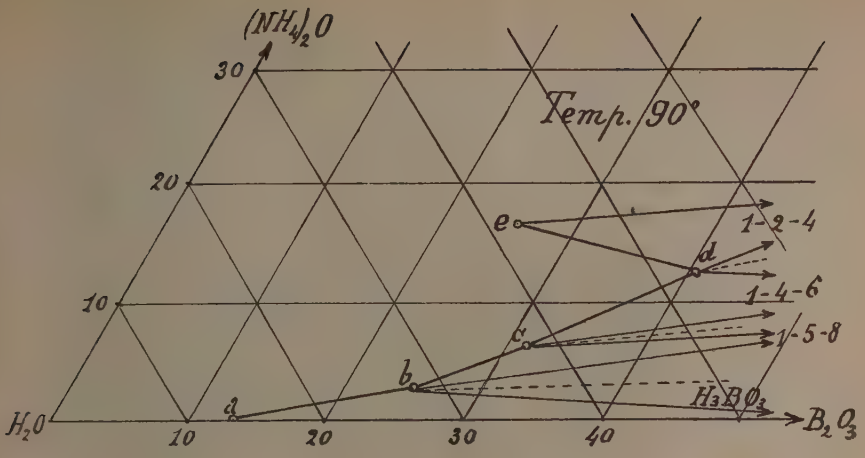


Fig. 2

Dalle Tabelle si possono ricavare facilmente le solubilità, a 45° e a 90°, dell' H_3BO_3, dell' 1–5–8 e dell' 1–2–4. Non riportiamo qui in Tabella a parte le solubilità dei suddetti composti anidri e idrati, perchè daremo le curve di solubilità di essi in una prossima Nota dove riferiremo sul diagramma completo temperatura-concentrazione di questo sistema, per tutto il campo delle temperature sperimentate.

Geologia. — *Ricerche sulle ossa fossili di orso della Grotta di Equi in Lunigiana.* Nota riassuntiva del dott. G. Fracassi, presentata dal Socio C. De Stefani.

Gli scavi iniziati nel 1911 nella Tecchia e nella caverna di Equi e proseguiti fino a tutto il 1917 sotto la direzione del prof. De Stefani e coll'assistenza quasi continua del capo tecnico del Museo di Paleontologia e di Geologia di Firenze sig. Bercigli, hanno dato grandissima copia di ossa fossili di animali diversi, compreso l'uomo, e di prodotti dell'industria umana.

Per parte mia mi sono occupato delle ossa di orso che furono rinvenute in quantità straordinariamente grande.

Le ricerche furono limitate ai crani dei quali il museo possiede 38 completi adulti, 4 completi di giovani o giovanissimi individui e molti più o meno incompleti; alla mandibola, al femore, alla tibia e perone, all'omero, cubito e radio. Soltanto le ossa di individui adulti complete furono misurate cioè 2 mandibole complete, oltre quelle unite col cranio rispettivo, 67 branche man-

dibolari destre, 47 sinistre, 80 femori, 64 omeri, 117 tibie, qualche perone, 80 cubiti, 103 radi. Fu inoltre osservata l'eventuale presenza dei primi tre premolari nelle mandibole frammentarie di individui adulti e non adulti. Per lo studio dei rapporti delle varie ossa servirono egregiamente un certo numero di arti anteriori e posteriori più o meno completi ed anche lo scheletro ricostruito (quantunque indubbiamente di ossa differenti) di un grosso speleo della caverna di Laherme (Pirenei) donato al museo da Vittorio Emanuele II. Per confronti sono serviti 4 crani e un modello di cranio e diverse ossa lunghe di orso speleo provenienti da altre grotte italiane e straniere; nessuna delle quali ossa mi è sembrato presentasse delle differenze sostanziali in confronto colle ossa di orso di Equi.

In quest'ultime ho riscontrato delle differenze di dimensioni notevolissime specialmente apprezzabili se si considerano gli estremi; ma tutti i gradi di passaggio esistevano e soltanto nei femori un intervallo di 1 cm. $^1/_2$ segna il limite fra i grandi femori e i piccoli; nelle altre ossa invece la serie appare continua. Nei crani oltre le diverse dimensioni sono da notare la maggiore o minore prominenza della fronte, cioè l'angolo che essa forma colle ossa nasali o meglio ancora col piano del palato; la presenza di bozze frontali più o meno sviluppate, la lunghezza della fronte, la lunghezza assoluta e relativa dei tre diametri bizigomatico, condilo-basale, inion-bordo incisivo. È stato trovato che l'angolo fronto-palatino poteva essere egualmente elevato nei grandi e nei piccoli crani e tanto negli uni che negli altri potevano aversi bozze frontali abbastanza sviluppate, ma che queste ultime erano in generale più evidenti nei crani di maggiori dimensioni; il diametro inion-bordo incisivo era relativamente al condilobasale un poco più lungo nei grossi crani, mentre il diametro bizigomatico era soggetto a tutte le variazioni indipendentemente dalla grandezza dei crani stessi. Di altre particolarità minori concernenti i crani non è il caso di trattare in questa breve Nota.

Per quello che riguarda la dentatura sono stati trovati presenti nella mascella tutti gli incisivi, canini e molari o gli alveoli di essi; dei premolari costante il 4° mentre gli altri tre non si riscontrarono quasi mai (una volta l'alveolo del 1° Pm. a destra, del 2° Pm. una volta d'ambo i lati in individuo assai giovane e due volte a destra e una volta a sinistra, del 3° Pm. una volta bilateralmente e una volta a destra, questo nei crani di Equi mentre negli altri 4 crani provenienti da diverse località si trovò in un cranio l'alveolo del 1° e 2° Pm. a destra e in un altro l'alveolo del 3° Pm. bilateralmente) e nei rari casi in cui invece si riscontrarono trattavasi sempre di denti rudimentali. Abbastanza frequentemente furono riscontrate vestigia di qualcuno dei primi 3 premolari nei frammenti di mandibole di individui giovanissimi.

Nella mandibola di individui adulti fu osservato il fatto importante, e per quanto so non mai finora segnalato da nessuno, che anche il quarto premolare può

talvolta mancare o essere gemmiforme e che in ogni caso cade più presto di tutti gli altri denti. Invece un poco più spesso fu osservata la presenza di qualcuno dei tre primi premolari (*a sinistra* quattro volte l'alveolo pel 1° Pm. o la sua gemma, tre del secondo Pm., mai del 3°, in due casi il 4° Pm. era gemmiforme, in tre casi l'alveolo del 4° Pm. era sostituito da una rugosità, in un certo numero di casi l'alveolo del 4° Pm. era in via di più o meno avanzata obliterazione — *a destra* due volte l'alveolo e due la gemma del 1° Pm., due volte pure l'alveolo e una volta la gemma del 2° — il 4° Pm. mancava una volta senza che esistesse alcuna traccia di una sua eventuale presenza in epoca anteriore, in tre branche mandibolari l'alveolo era completamente obliterato e sostituito da una rugosità dell'osso, in diverse altre in via di più o meno avanzata obliterazione). Le pieghe dello smalto erano alquanto più numerose nei molari dei grossi crani, negli altri denti e specialmente nel numero dei tubercoli accessori del 4° premolare inferiore furono riscontrate in serie continua numerose variazioni indipendentemente dalla grandezza dei crani medesimi. Altre differenze notevoli non ho potuto riscontrare nei crani e nelle mandibole considerati in serie; così per esempio l'apofisi coronoide varia di conformazione si può dire in ciascun esemplare.

I femori piccoli e i femori grandi hanno la stessa conformazione; le variazioni individuali sono in sostanza le stesse si negli uni che negli altri. Da notare soltanto, senza attribuirvi notevole importanza, che la fossetta per la inserzione del legamento rotondo era nei femori piccoli presente più spesso che nei grandi.

Le tibie piccole avevano le epifisi alquanto più robuste delle grandi, carattere evidente ma non molto accentuato; nessuna diversità notevole nella conformazione dei peroni, omeri, cubiti e radi piccoli in confronto coi grandi.

Per intenderci sulle parole ossa grandi e piccole dirò che per ciascun osso si è fatta la media fra l'esemplare di maggiori e quello di minori dimensioni ambedue completamente ossificati; gli esemplari al disopra della media sono stati ascritti ai grandi, ai piccoli quelli al disotto. Sempre gli esemplari al disotto della media stabilita così, resultarono in minor numero di quelli al disopra.

Da quanto sopra è stato sommariamente esposto ho trovato che non si poteva distinguere più di una specie di orsi nelle ossa degli scavi di Equi e che questa specie era identificabile coll'*U. spelaeus* Blum. Le denominazioni *U. spelaeus maior* e *minor* del De Blainville e dello Strobel possono adottarsi soltanto ad indicare due gruppi di varietà i cui limiti neppure sono nettamente tracciabili.

In confronto alle altre ossa di orso quaternario possedute dal Museo di Firenze, nessuna differenza di una qualche importanza si può apprezzare e neppure differenze essenziali sembrano esistere con ossa scavate nelle diverse regioni d'Europa e descritte e figurate dai diversi autori. Quindi nel-

l'*U. spelaeus* di Equi rientrerebbero l'*arctoideus*, il *fornicatus*, il *leodiensis* ecc. ecc.

Lo studio di alcuni crani di orsi di specie viventi, di uno scheletro di *orso bruno della Majella* e delle ossa degli arti anteriori e posteriori di *U. americanus* ha fatto rilevare che l'*arctos* attuale è l'orso che più di tutti si somiglia allo *spelaeus*; subito dopo viene l'*americanus*. Caratteri differenziali assai notevoli di queste due specie in confronto collo *spelaeus* sono la maggiore lunghezza relativa degli arti e specialmente della porzione distale in rapporto colla prossimale, e la minore robustezza delle epifisi degli arti medesimi.

Nell'*U. spelaeus* la tibia non supera mai e raramente raggiunge i $^2/_3$ della lunghezza del femore mentre raggiunge i $^4/_5$ tanto nell'*orso bruno della Majella* quanto nell'*americanus*; nello *spelaeus* il cubito è in media i $^5/_6$ e il radio i $^3/_4$ della lunghezza dell'omero mentre tanto nell'*orso della Majella* che nell'*americanus* il cubito è lungo quanto l'omero e il radio supera i $^6/_7$ della lunghezza dell'omero.

Infine fu notato che anche nell'*arctos* attuale non soltanto i tre primi premolari ma talvolta anche il 4° premolare possono mancare od essere gemmiformi; la presenza di qualcuno dei primi tre premolari è però un fatto costante nell'*arctos*, eccezionale nello *spelaeus*.

Antropologia. — *Altre forme della legge che vincola i pesi alle stature negli adulti.* Nota del prof. Fabio Frassetto, presentata dal Corrisp. A. Ruffini [1]

Avendo calcolato mediante la formula di normalità dell'indice ponderale

$$(1) \qquad P = \frac{S - 67.60}{1,60}$$

i pesi normali teorico-sperimentali, corrispondenti a ciascuna statura, centimetro per centimetro, da m. 1,54 a m. 2,00 abbiamo potuto notare che la legge già esposta nella nostra precedente Nota [2] si può presentare sotto altre forme di carattere più pratico e perciò, da un certo punto di vista, più notevoli.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Antropologia generale ed applicata della Regia Università di Bologna.

[2] Frassetto F. *Delle relazioni fra il peso e la statura dell'uomo adulto.* Atti Reale Acc. Naz. dei Lincei, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, vol. XXX serie 5ª, fasc. 12. Roma, 1921. Vedi anche « La Medicina Italiana », vol. III, n. 1. Milano, 1922.

Indicando con S, la statura; con P, il peso corrispondente; con D, la differenza di due pesi successivi; con Δ la differenza tra i centimetri di statura oltre il metro e i pesi corrispondenti; con Δ_1 la differenza tra due delta successivi, si ottiene la tabella I, che riportiamo più avanti.

Osservando le differenze elencate nella terza colonna risulta che i pesi si seguono in progressione aritmetica, la cui ragione è 0,625. Si può, quindi, enunciare la seguente legge:

Nei giovani italiani, a partire dalla statura di m. 1,54 e dal relativo peso di kg. 54, i pesi crescono in progressione aritmetica con ragione di 0,625 per ogni centimetro di statura; ossia in simboli

$$P = \text{kg. } 54 + (0{,}625 \times x) \tag{2}$$

dove x è il numero di centimetri che la statura considerata supera la statura iniziale di m. 1,54.

Se poi osserviamo la quarta e quinta colonna riscontriamo che la differenza delta fra i centimetri di statura oltre il metro ed il peso corrispondente crescono in progressione aritmetica, la cui ragione è 0,375; il quale risultato conduce a questa regola assai semplice per determinare il peso normale teorico corrispondente ad ogni singola statura:

Nei giovani italiani, a partire dalla statura di m. 1,54, il peso corrispondente alle singole stature è uguale a tanti chilogrammi quanti sono i centimetri, oltre il metro, che misura la statura considerata, diminuiti di 0,375, prese tante volte quanti sono i centimetri di differenza fra la statura considerata e la statura iniziale di m. 1,54.

Chiamando con c i centimetri di statura oltre il metro, e con δ la differenza suddetta si ha, in simboli, la formula

$$P = c - (0{,}375 \times \delta)\,. \tag{3}$$

Volendo ora verificare l'esattezza delle due nuove formule (2) e (3) in confronto alla prima (1), prendiamo due stature a caso, per esempio, la statura di m. 1,60 e quella di m. 1,94.

Per la statura di m. 1,60, abbiamo:

Con la formula (1) $P' = \dfrac{S' - 67{,}60}{1{,}60} = \dfrac{160 - 67{,}60}{1{,}60} = 57{,}75$

Con la formula (2) $P' = 54 + (0{,}625 \times x) = 54 + (0{,}625 \times 6) = 57.75$

Con la formula (3) $P' = c - (0{,}375 \times \delta) = 60 - (0{,}375 \times 6) = 57{,}75$

Per la statura di m. 1,94, abbiamo:

Con la formula (1) $P'' = \dfrac{S - 67{,}60}{1{,}60} = \dfrac{190 - 67{,}60}{1{,}60} = 79{,}0$

Con la formula (2) $P'' = 54 + (0{,}625 \times x) = 54 + (0{,}625 \times 40) = 79{,}0$

Con la formula (3) $P'' = c - (0{,}375 \times \delta) = 94 - (0{,}375 \times 40) = 79{,}0$

La verifica non poteva essere più perfetta, nè poteva essere diversamente.

Prima di por termine a questa Nota, gioverà ricordare che la ragione $\div 0{,}625$, con cui si seguono i pesi, potea dedursi direttamente dalla formula (1) in questo modo:

Avendosi

$$S = 1{,}60\ P + 67{,}60$$

e

$$S + 1 = 1{,}60\ P' + 67{,}60$$

sottraendo si ricava

$$I = 1{,}60\ P' - 1{,}60\ P$$

ossia

$$\frac{1}{1{,}60} = P' - P$$

la quale esprime che alla differenza di 1 cm. di statura corrisponde sempre la differenza di peso $\frac{1}{1{,}60}$, che è precisamente uguale a 0,625.

CONSIDERAZIONI

Nel giudicare della normalità del peso di un individuo secondo la nostra tabella, giova tener presente che i valori in essa elencati rappresentano, per ciascuna statura, i valori medi centrali della normalità, la quale ha pure essa il suo campo di variabilità. Per conseguenza debbonsi giudicare come normali anche gli individui aventi pesi i cui valori cadono entro questo campo, che per altro noi non siamo ancora in grado di limitare. Esso può estendersi al di sopra e al di sotto del valore medio centrale in ragione del 7 % di questo stesso valore (come ritengono alcuni autori), oppure può oscillare fra il 5 % ed il 10 %.

Dobbiamo aggiungere, che dal punto di vista scientifico sarebbe stato molto bene, per una più esatta valutazione della efficienza nutritizia dell'organismo, stabilire la formula di normalità riferendo il peso del corpo alla sua lunghezza invece che alla statura; e probabilmente la legge si presenterebbe in una forma non del tutto identica a quella ottenuta. Mancando però il numero sufficiente di osservazioni sulle lunghezze e i pesi relativi bisogna, per ora, attenersi alla statura. Pertanto, se, praticamente, in luogo della statura si conoscesse la lunghezza corrispondente, non vi sarebbe altro da fare che togliere a questa quei due centimetri, che di solito si considerano come differenza media normale fra le due grandezze, e servirsi della tabella.

TABELLA I.

PESI NORMALI TEORICO-SPERIMENTALI CORRISPONDENTI A TUTTE LE STATURE DEGLI ITALIANI FRA I 19 E 22 ANNI, MISURATI DI CENTIMETRO IN CENTIMETRO, DA M. 1,54 A M. 2,00. DETTI PESI SONO STATI CALCOLATI CON LA FORMULA DI NORMALITÀ DEL PESO IN FUNZIONE DELLA STATURA (VEDI TESTO).

S	P	$D = P' - P''$	$\Delta = S - P$	$\Delta_1 = \Delta' - \Delta''$	S	P	$D = P' - P''$	$\Delta = S - P$	$\Delta_1 = \Delta' - \Delta''$
m. 1,54	Kg. 54,000	÷ 0,625	0,000	÷ 0,375	m. 1,78	Kg. 68,999	÷ 0,625	9,001	÷ 0,375
1,55	54,624		0,376		1,79	69,624		9,376	
1,56	55,249		0,751		1,80	70,249		9,751	
1,57	55,874		1,126		1,81	70,874		10,126	
1,58	56,499		1,501		1,82	71,499		10,501	
1,59	57,124		1,876		1,83	72,124		10,836	
1,60	57,749		2,251		1,84	72,749		11,251	
1,61	58,374		3,626		1,85	73,374		11,626	
1,62	58,999		3,001		1,86	73,999		12.001	
1,63	59,624		3,376		1,87	74,624		12,376	
1,64	60,249		3.751		1,88	75,249		12.751	
1,65	60,874		4,126		1,89	75,874		13,126	
1,66	61,499		4,501		1,90	76,499		13,501	
1,67	62,124		4,876		1,91	77,124		13,876	
1,68	62,749		5,251		1,92	77,749		14,251	
1,69	63,374		5,626		1,93	78,374		14,626	
1,70	63,999		6,001		1,94	78,999		15,001	
1,71	64,624		6,376		1,95	79,624		15,376	
1,72	65,249		6.751		1,96	80,249		15,751	
1,73	65,874		7,126		1,97	80,874		16,126	
1,74	66,499		7,501		1,98	81,499		16,501	
1,75	67,124		7,876		1,99	82,124		16,876	
1,76	67,749		8,251		2,00	82,749		17,251	
1,77	68,374		8,626						

Patologia vegetale. — *Sulla germinazione del grano in mannelli o in covoni a seguito di pioggie che accompagnano o seguono la mietitura.* Nota di O. Munerati, presentata dal Socio R. Pirotta.

Da una serie di osservazioni compiute nell'estate 1920, e delle quali mi occupai in una breve Nota dell'ottobre di quello stesso anno (1), risultava tra l'altro nettamente confermato un importante rilievo di G. T. Harrington (2), e cioè che il frumento (e così dicasi per altri cereali minori a maturanza estiva) ha la facoltà di germinare in tre giorni nella proporzione (possibile) del 100 per 100, anche se appena raccolto, purchè i semi sieno collocati in un letto a bassa temperatura (12-16 centigradi).

Sino dalle primissime constatazioni si intravedeva tuttavia che il problema doveva essere molto più vasto e molto meno semplice di quanto a primo aspetto potesse sembrare. Onde pensammo di riprendere il tema nel l'estate testè decorsa ripetendo e allargando i saggi, dai quali si ebbe nuova e piena conferma del fatto. È apparso, in più, nettamente, che non tutte le varietà reagiscono allo stesso modo.

Tra i quesiti, a cui ci proponevamo di rispondere, offriva però, indubbiamente, la maggiore e più fondamentale importanza il seguente:

I danni più o meno gravi, che si registrano per germinazione del grano in mannelli o covoni allorchè la mietitura e l'imbicamento sono ostacolati o disturbati dalle pioggie, potrebbero, e sino a qual limite, imputarsi alle basse temperature, che accompagnano sempre le pioggie temporalesche della fine di giugno o dei primi di luglio? La concomitanza delle basse temperature è condizione assoluta o sine qua non *per la determinazione del fenomeno?*

Che a noi constasse, nessuno si era specificatamente proposto di risolvere questo punto della questione: l'unico accenno, puramente occasionale, alla concomitanza delle basse temperature durante le pioggie estive nel determinare la germinazione del grano in covoni l'abbiamo trovata in una Nota

(1) Munerati O., *L'influenza delle basse temperature sulla germinazione del frumento appena raccolto e dei semi così detti freschi.* Rendiconti R. Accademia Nazionale Lincei, XXIX (1920), fasc. 7-8, pp. 273-275.

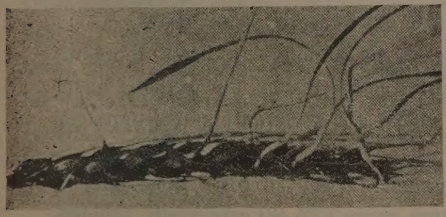
(2) Harrington G. T., *Germinating freshly harvested winter wheat.* Science, N. S. L, (1919), N. 1301, p. 528.

Segale: varietà locale.

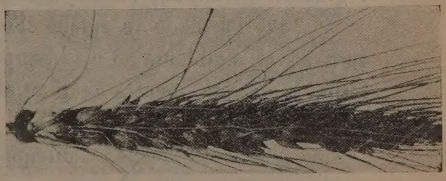
Orzo: varietà locale.

Grano: Civitella (tipo Pétanielle).

Grano: Gentile Rosso.



Grano: Rosso Olona.



Grano: C. Strampelli.

Germinazione di granelli (di frumento, segale, orzo) entro le spiche in velo d'acqua a bassa temperatura: diverso comportamento tra distinte varietà. (N.B. In velo d'acqua ad alta temperatura i granelli di spiche corrispondenti si sono fortemente rigonfiati senza germinare).

dello svedese J. N. Wallden, ma allacciantesi a un ordine di ricerche a fini del tutto diversi [1]. Poichè le constatazioni di Harrington e nostre dovevano far apparire l'ipotesi come del tutto ammissibile, occorreva stabilire se fosse stato possibile offrirne una dimostrazione sperimentale.

Dopo alcune prove preliminari furono prescelti i due seguenti metodi:

a) le spiche vengono raccolte a piccoli fasci e su di esse si fa sgocciolare dell'acqua a temperature rispettivamente diverse (a 12-15; a 22-25; a 32-35). Facile è escogitare dispositivi per raggiungere l'intento, e non è assolutamente il caso di soffermarvisi;

b) le spiche vengono collocate framezzo a sabbia inumidita, in cassette, che si pongono rispettivamente in ambienti a temperature distinte come sopra: (in termostato; in laboratorio; in camera fredda).

Contemporaneamente vennero messi, e nelle stesse condizioni, a germinare granelli separati dalle spiche.

Oltre che di numerose varietà di grano, fu esaminato il comportamento anche di un orzo e di una segale (varietà locali).

Le principali constazioni cui, con varie e ripetute prove, si perveniva possono così raggrupparsi:

1°) I granelli separati dalle spiche germinano sempre, a parità di condizioni, più sollecitamente di quelli che rimangono racchiusi entro le glume.

2°) L'acqua a contatto dei granelli delle spiche agisce diversamente secondo la temperatura: a 32-35° i granelli si gonfiano e si mantengono lungamente rigonfi ma senza germinare; a 22-25° si verifica analogo rigonfiamento con parziale stentata germinazione; a 12-15° la percentuale di germinazione risulta tosto più o meno elevata.

3°) Portando le spiche inumidite e i granelli rigonfi, ma ancora fermi, da un ambiente ad alta temperatura ad un ambiente a bassa temperatura, i granelli germinano immediatamente (alla distanza di poche ore).

4°) Portando le spiche inumidite da un ambiente a bassa temperatura ad un ambiente ad alta temperatura, la germinazione dei granelli ancor fermi si arresta, mentre la piumetta di quelli già germinati si sviluppa con grande vigoria.

5°) Se le spiche, mantenute lungamente (sino ad oltre dieci giorni) a contatto di un velo d'acqua a temperatura sopra i 25-30 centigradi (oppure in sabbia inumidita alla stessa temperatura) e aventi quindi granelli più o meno fortemente rigonfi ma ancora ingerminati, si portano in ambiente caldo, arieggiato o ventilato, a temperatura sopra i 30-35 centigradi o più (quale si ha normalmente d'estate all'aperto), i granelli riprendono in breve

[1] Cfr. Referato in Bollettino mensile di informazioni agrarie e di patologia vegetale. VIII (1917), N. 3, p. 349.

il loro aspetto normale conservando in gran parte la loro vitalità per essere quindi capaci di germinare se posti nelle volute propizie condizioni (1).

6°) Non tutte le varietà si comportano allo stesso modo. Tra le varietà sottoposte a prova nel 1921 i grani turgidi (tipo Pétanielle e analoghi: Civitella, ecc.), hanno palesato una estrema tendenza a germinare. e allo stesso modo si sono comportate la segale e l'orzo; subito dopo seguiti dalle comuni razze di gentile rosso (mutico e semiaristato Todaro), da alcune varietà autunnali americane e da un marzuolo egualmente d'origine americana; minore sensibilità hanno manifestato le razze derivate dall'Inallettabile Vilmorin, il Rieti e il Rosso Olona; la varietà, infine, che dai primi saggi ha offerto la massima resistenza è stata il Carlotta Strampelli.

Procurate subito da altre provenienze spiche di un certo numero delle succitate varietà, esse hanno reagito pressochè alla medesima maniera.

Nella fotografia, che accompagna questa Nota, sono rappresentate spiche di alcune varietà di grano, di orzo e segale dopo permanenza in velo d'acqua a bassa temperatura. Le corrispondenti spiche sotto velo ad alta temperatura avevano, alla fine della prova, granelli rigonfi ma ancora fermi.

Non potendosi escludere che il così diverso comportamento da varietà a varietà dovesse attribuirsi alle condizioni speciali sotto cui nella ultima annata giunsero a maturanza i singoli tipi (in annata a differente decorso una determinata varietà potrebbe reagire appunto in modo diverso), e poichè la questione ha non lieve importanza dal punto di vista applicativo, il tema merita di essere ripigliato con più abbondante materiale e in regioni diverse.

*
* *

Passando ora a definire, se ciò sia consentito in base alle constatazioni qui sopra circostanziate, il meccanismo della germinazione del grano (e cereali ad analogo comportamento) allorchè la mietitura e le susseguenti operazioni, che precedono la trebbiatura, sono disturbate dalle pioggie, è del tutto logico presumere che il fenomeno debba essere appunto preminentemente legato ai repentini abbassamenti di temperature che accompagnano i temporali, quasi sempre a decorso burrascoso, occorrenti nello stesso periodo: ond'è chiaro che il fenomeno tanto più si aggravi quanto più le escursioni termometriche tardano a raggiungere o ad avvicinarsi ai massimi abituali, laddove il contrario accade se le temperature tendono rapidamente a stabilizzarsi verso il normale, nel quale caso i granelli, pur umidi e rigonfi, continuano a mantenersi ingerminabili lungo uno spazio di tempo bastevole perchè l'agricoltore giunga ad asciugare i mannelli o dar aria ai covoni.

(1) Per quanto in grado di germinare e di dare piante vitali, si tratta sempre di un materiale che conviene prudentemente escludere dalle partite di semina.

In opposizione dunque a quanto si può in ragionamento supporre basando le proprie induzioni sul comportamento usuale in letto di germinazione dei semi (non freschi), le basse temperature, che accompagnano le pioggie nel periodo estivo, non solo non costituiscono un fattore inibente della germinazione, ma ne sono anzi una causa determinante o nettamente favoritrice, ed è invece soltanto all'apparentemente deprecabile rapido rialzarsi delle temperature cui si deve se il raccolto può essere salvato dalla grave insidia. In fine, la comune credenza, che porta a ritenere diverso il comportamento delle varietà secondo che queste sieno mutiche o aristate, non trova assolutamente di che appoggiarsi sulle nostre osservazioni.

Dai fatti che siamo andati esponendo e in riferimento alla consuetudine, vigente in alcune zone, di lasciare nei campi gran parte del grano in covoni (« *crocette* ») nel tempo intercorrente tra mietitura e trebbiatura, si dovrebbe inoltre convenire sulla opportunità prudenziale di procedere a un immediato imbicamento, dopo la mietitura, almeno di quelle varietà che si dimostrano più sensibili all'azione delle pioggie, quali sarebbero apparsi i turgidi e gentili in genere tra i frumenti, e l'orzo e la segale tra i cereali minori.

Approfondendo comunque, caso per caso, codeste pur semplici indagini, si potrebbe recare un contributo di cospicua portata applicativa nella grande pratica.

Aggiunta alla Nota. — Altre prove di raffronto tra comportamento di granelli freschi (appena raccolti) e granelli dell'annata precedente portavano, per le numerose varietà sottoposte a prova, a confermare quanto era già stato registrato nel 1920: e cioè che mentre i semi freschi germinano quasi al completo a bassa temperatura, in percentuale molto ridotta a 25-28 centigradi e in proporzione estremamente ridotta a 32-35, invece il frumento dell'annata precedente non soltanto germina rapidamente al completo a 12-15 (quasi sempre, anzi, con lieve anticipo sui granelli freschi), ma ancora con percentuale cospicua a temperatura di 25-28 e con percentuale discreta a 32-35. Il contrasto è, poi, ancor più manifesto nelle avene. Da semplici saggi di germinazione è possibile frattanto distinguere in luglio, con sicurezza pressochè assoluta, un seme dell'annata da uno dell'annata precedente. Quindi è che anche il concetto dell'*optimum* di temperatura per la germinazione di determinate specie dev'essere pur riguardato alla stregua di altri elementi di fatto, quali ad es. quelli emersi dagli odierni rilievi.

G. C.